

WO 2005/086248

1

PCT/JP2005/002739

明 細 書

圧電体素子、インクジェットヘッド、角速度センサ、これらの製造方法及び
インクジェット式記録装置

技術分野

[0001] 本発明は、電気機械変換機能を呈する圧電体素子、この圧電体素子を用いたインクジェットヘッド及び角速度センサ、これらの製造方法、並びに上記インクジェットヘッドを用いたインクジェット式記録装置に関するものである。

背景技術

[0002] 圧電材料は、機械的エネルギーを電氣的エネルギーに変換し、または電氣的エネルギーを機械的エネルギーに変換する材料である。圧電材料の代表的なものとしては、ペロブスカイト型結晶構造の酸化物であるチタン酸ジルコン酸鉛($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、以下、PZT)がある。このペロブスカイト型結晶構造のPZTは、ZrとTiの比率 $\text{Zr}/\text{Ti}=53/47\text{at}\%$ 付近を境として、Zrが多い場合は菱面体晶系に、Zrが少ない場合は正方晶系になる。そして、菱面体晶系の場合は $\langle 111 \rangle$ 軸方向に、正方晶系の場合は $\langle 001 \rangle$ 軸方向(c軸方向)に、最も大きな圧電変位が得られる。しかし、多くの圧電材料は、結晶粒子の集合体からなる多結晶体であり、各結晶粒子の結晶軸はでたらめな方向を向いている。したがって、自発分極Psもでたらめに配列している。

[0003] ところで、近年の電子機器の小型化に伴って、圧電素子に対しても小型化が強く要求されるようになってきている。そして、その要求を満たすため、圧電素子は、従来から多用されてきた焼結体の態様ではなく、その焼結体に比べて著しく体積の小さい薄膜の態様で利用されるようになりつつあり、圧電素子の薄膜化の研究開発が盛んになってきている。

[0004] ここで、PZT系の圧電材料からなる圧電体薄膜は、通常(111)面に配向しやすいが、その配向率は低く、他の配向面と共存しており、それゆえに、圧電特性が圧電素子としては低く、そのばらつきも大きい。

[0005] そこで、基板や電極等を工夫して、以下のような(001)面又は(100)面配向の圧電体薄膜の製造が行われてきた。

WO 2005/086248

2-

PCT/JP2005/002739

[0006] 例えばPZTの自発分極 P_s は、菱面体晶系の場合は $\langle 111 \rangle$ 軸方向を、正方晶系の場合は $\langle 001 \rangle$ 軸方向を向いている。そのため、薄膜化しても高い圧電特性を実現するためには、菱面体晶系の場合は $\langle 111 \rangle$ 軸方向を、正方晶系の場合は $\langle 001 \rangle$ 軸を基板表面と垂直な方向に揃える必要がある。そして、その配向度をほぼ100%にするため、従来は、正方晶系ペロブスカイト結晶構造の場合、600–700°Cの温度下、正方晶系PZT組成のターゲットを用いたスパッタ法で、表面に結晶方位(100)面が出るように切り出した、岩塩型結晶構造の酸化マグネシウム(以下、MgO)からなる単結晶の基板の上に、その表面と垂直な方向に $\langle 001 \rangle$ 軸配向した結晶性良好なPZT薄膜を直接形成していた(例えば特許文献1及び非特許文献1を参照)。この場合、(100)面に配向したPt電極上に、Zrを含まない PbTiO_3 や $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ からなる厚み0.1 μm の圧電体層をPZT薄膜の下地層として形成し、その上に厚み2.5 μm のPZT薄膜をスパッタ法で形成すると、PZT薄膜の形成の初期に、Zr酸化物からなる結晶性の低い層が形成され難くなり、結晶性のより高いPZT薄膜が得られる。つまり、(001)面配向度($\alpha(001)$)が略100%のPZT薄膜が得られる。ここで、配向度 $\alpha(001)$ は、

$$\alpha(001) = I(001) / \sum I(hkl)$$

で定義している。 $\sum I(hkl)$ は、X線回折法において、Cu-K α 線を用いたときの 2θ が10–70°でのペロブスカイト型結晶構造のPZTにおける各結晶面からの回折ピーク強度の総和である。尚、(002)面及び(200)面は(001)面及び(100)面とそれぞれ等価な面であるため、 $\sum I(hkl)$ には含まない。

[0007] しかし、この場合、下地基板としてMgO単結晶基板を用いるため、圧電素子が高価になってしまい、ひいては、この圧電素子を用いたインクジェットヘッドも高価になってしまうという問題がある。また、基板材料もMgO単結晶だけに制限されてしまうという欠点もある。

[0008] そこで、シリコン等の安価な基板の上に、PZT等のペロブスカイト型圧電材料の(001)面又は(100)面結晶配向膜を形成するため、以下のような様々な方法が開発されている。

[0009] 例えば、特許文献2には、(111)面に配向したPt電極上に、PZT又はランタンを含

WO 2005/086248

3

PCT/JP2005/002739

むPZTの前駆体溶液を塗布し、まずこの前駆体溶液を150〜550℃で熱分解して、その後550〜800℃で加熱処理して結晶化させる(ゾル・ゲル法)ことで、PZTの(100)面優先配向膜が生成可能であることが示されている。

- [0010] また、特許文献3には、イリジウム下部電極上に極薄のチタン層を形成することで、その上に形成するPZT膜の結晶配向性を制御する方法が示されている。この方法は、シリコン等の基板上に酸化ジルコニウムを主成分とする下地層を形成し、この下地層上にイリジウムを含む下部電極を形成し、この下部電極上に極薄のチタン層を形成し、このチタン層上に、金属元素及び酸素元素を含む非晶質の圧電体前駆体薄膜を形成し、この非晶質の薄膜を高温で熱処理して結晶化させる(ゾル・ゲル法)ことで、ペロブスカイト型の圧電体薄膜が生成されるものである。この方法では、チタン層の厚みによりPZT等の圧電体薄膜の結晶配向性の制御が可能であり、チタン層の厚みを10〜20nmとすると、(111)面配向膜が得られる。
- [0011] また、特許文献4には、圧電体薄膜をゾル・ゲル法で形成する際、(111)面配向のPt電極上に4〜6nmのチタン層を形成し、このチタン層のチタンが酸化した酸化チタンを核にすることで、(100)面配向のPZT膜が得られることが示されている。
- [0012] また、特許文献5には、 SrTiO_3 基板上にスパッタ法で形成した RuO_2 下部電極上に、ZrとTiの濃度比 $\text{Zr}/\text{Ti}=75/25$ のゾル液をスピコートで塗布して過熱乾燥させて前駆体膜を形成し、その上にさらに、ZrとTiの濃度比 $\text{Zr}/\text{Ti}=52/48$ のゾル液を用いて前駆体膜を数層形成し、その後、900℃で高温焼成することで、柱状構造の(001)結晶配向のPZT系圧電酸化物薄膜が、クラックが発生することなく合成されることが示されている。
- [0013] しかし、上述のいずれの方法も、高価なMgO単結晶基板を用いない点で優れているものの、ゾル・ゲル法で圧電体薄膜を形成するため、MgO単結晶基板上に圧電体薄膜を形成する場合のように、膜形成時に結晶配向した結晶性の良好な膜を得ることは困難である。このため、まず非晶質の圧電体薄膜を形成し、その後この圧電体薄膜を含む積層膜を基板ごと熱処理することで、結晶軸を相応しい方向に優先配向するようにしている。
- [0014] また、ゾル・ゲル法で圧電素子を量産すると、有機物を取り除く脱脂工程で、非晶

WO 2005/086248

4

PCT/JP2005/002739

質の圧電体前駆体薄膜に体積変化によるクラックが生じ易く、さらに、非晶質の圧電体前駆体薄膜を高温加熱して結晶化させる工程でも、結晶変化によりクラックや下部電極との膜剥離が生じ易い。

- [0015] また、ゾル・ゲル法では、1回の工程(前駆体溶液の塗布及びその後の熱処理)で形成されるPZT膜の厚みが100nm程度であるため、圧電素子に必要な1 μ m以上の厚みを得るためには、上記工程を10回以上繰り返す必要がある、歩留まりが低くなってしまうという問題がある。
- [0016] そこで、ゾル・ゲル法におけるこれらの課題を解決する方法として、特許文献6及び7には、下部電極にチタンや酸化チタンを添加することが有効であることが示されている。特に、特許文献7では、スパッタ法でも、(100)面配向のPZT膜が得られることが示されている。
- [0017] しかし、下部電極上に直接ペロブスカイト型のPZT膜が得られるのではなくて、最初に200℃以下の低温でアモルファス又はパイロクロア型結晶構造のPZT膜を形成し、その後このPZT膜を酸素雰囲気中において500〜700℃の高温で熱処理することで結晶化させているため、ゾル・ゲル法と同様に、高温加熱して結晶化させる工程で、結晶変化によりクラックや下部電極との膜剥離が生じ易いという欠点がある。また、ゾル・ゲル法やスパッタ法で形成したPZT膜の(001)面配向度又は(100)面配向度は、いずれの方法でも85%以下である。
- [0018] 一方、特許文献3では、非晶質薄膜を一旦形成して熱処理等の後処理で結晶性薄膜に変化させるゾル・ゲル法(MOD法も含む)以外の方法、つまり熱処理による結晶化工程がなく直接結晶性薄膜を形成する成膜法、例えばスパッタ法、レーザーアブレーション法又はCVD法で、表面に極薄のチタン層が形成されたIr下地電極上へのPZT膜の配向制御を試みているが、ゾル・ゲル法以外では配向膜は得られなかったとしている。その理由は、ゾル・ゲル法では、PZT膜の結晶化は下部電極側から上部電極側に向かって徐々に進行するのに対し、CVD法やスパッタ法等では、PZT膜の結晶化はランダムに進行して規則性がなく、これにより、配向制御が困難になっているからであるとしている。
- [0019] また、特許文献8には、ポストアニールを必要としない方法として、下地電極として、

WO 2005/086248

5

PCT/JP2005/002739

チタンを含む白金やイリジウムなどの貴金属合金の電極薄膜をスパッタ法で形成し、その上にさらに、初期層として、ペロブスカイト型結晶構造の酸化物であるチタン酸ランタン鉛(PLT)などの、Zrを組成に含まない(001)面に結晶配向した酸化物薄膜をスパッタ法で形成し、それを下地としてその上にPZT薄膜をスパッタ法で形成することで、(001)面に結晶配向したPZT薄膜が得られることが示されている。さらに、特許文献9には、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、又は銅を含む貴金属合金の電極薄膜を用いると、その上に直接(001)結晶配向したPZT膜が得られることが示されている。以上のように、圧電定数の大きい結晶方位である(001)面に結晶配向したPZT膜を形成することで、圧電特性の高い圧電体薄膜が作製される。この圧電体薄膜は、基板表面と垂直な方向に(001)面に優先配向するため、正方晶系のペロブスカイト構造の場合、分極方向が(001)面であり、この分極方向と結晶の優先配向が同一となり、高い圧電定数を示す。そのため、上記圧電体薄膜は、小さい印加電圧で大きな変位を発生し、様々な分野で用いられるアクチュエータとして期待される。

特許文献1:特開平10-209517号公報

特許文献2:特許第3021930号公報

特許文献3:特開2001-88294号公報

特許文献4:特開平11-191646号公報

特許文献5:特開2000-208828号公報(第3-4頁)

特許文献6:特開2000-252544号公報

特許文献7:特開平10-81016号公報

特許文献8:特許第3481235号公報

特許文献9:特開平2004-79991号公報

非特許文献1:「ジャーナルオブアプライドフィジックス(Journal of Applied Physics)」, 米国, アメリカ物理学会, 1989年2月15日, 第65巻, 第4号, p.1666-1670

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0020] しかしながら、成膜時の基板に、膨張係数が圧電体薄膜よりも小さい基板、例えばシリコン単結晶基板を用いると、上記圧電体薄膜は、基板から引張り応力を受け、結

WO 2005/086248

6

PCT/JP2005/002739

晶軸の長い(001)面、すなわち、分極軸が基板表面と平行な方向に向く。この状態で、電圧を膜厚方向に印加すると、分極軸が90°回転しようとする。ここで、印加電圧が小さい場合、分極軸が容易に回転しないので、所望の圧電特性は得られず、また、印加電圧が大きいと、分極軸が回転して基板表面と垂直な方向を向き、圧電特性が高くなる。このように、上記圧電体薄膜は、圧電特性の電圧依存性が高かった。

[0021] また、分極軸が90°回転するとき、結晶に大きな歪みが発生するため、基板との間で膜剥離が発生し、大きなアクチュエータ変位を得るためのアクチュエータとしては、耐久性が低いという問題があった。

[0022] 本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、その目的にするところは、圧電特性の電圧依存性が低く、大きなアクチュエータ変位を得るために高電圧で駆動したときでも膜剥離が発生しない、高い耐久性を示す、信頼性の高い圧電体素子、この圧電体素子を用いたインクジェットヘッド及び角速度センサ、これらの製造方法、並びにこのインクジェットヘッドを用いたインクジェット式記録装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0023] 上記目的を達成するため、本発明では、貴金属からなる電極膜上に、2層構成の圧電体積層膜を形成した。このとき、まず(111)面に優先配向した第1の圧電体薄膜を形成し、その上に組成が若干異なる第2の圧電体薄膜を形成することで、全体として(111)面配向度の高い圧電体積層膜を形成した。

[0024] 具体的には、第1の発明は、第1の電極膜と、該第1の電極膜上に設けられた第1の圧電体薄膜と該第1の圧電体薄膜上に設けられた第2の圧電体薄膜とからなる圧電体積層膜と、該圧電体積層膜上に設けられた第2の電極膜とを備えた圧電体素子を対象とするものである。すなわち、第1の発明は、第1及び第2の電極膜と、該第1及び第2電極膜に挟まれた、第1及び第2の圧電体薄膜からなる圧電体積層膜とを備えた圧電体素子を対象とするものである。

[0025] そして、本発明は、上記圧電体積層膜は、菱面体晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記第1及び第2の圧電体薄膜は、互いに連続して繋がった柱状粒子の集合体であり、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径が上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径よりも大きく、上

WO 2005/086248

7

PCT/JP2005/002739

記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する上記圧電体積層膜の厚みの比が20以上60以下であるものである。

[0026] このことにより、第1の電極膜上に、菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる圧電体積層膜を(111)面に優先配向させることができる。そのため、圧電特性のばらつきを低く抑えることができるとともに、信頼性を向上させることができる。すなわち、この圧電体素子は、その圧電体積層膜の膜表面と垂直な方向に電界を印加して用いられるため、特に菱面体晶系のペロブスカイト型のPZT膜では、(111)面配向により、 $\langle 111 \rangle$ 分極軸方向が電界方向と平行になり、大きな圧電特性が得られる。また、電界印加による分極の回転が起きないため、印加電圧が小さい場合においても圧電特性のばらつきを低く抑えることができるとともに、信頼性を向上させることができる。

[0027] 一方、正方晶系のペロブスカイト型のPZT膜では、分極軸方向が $\langle 001 \rangle$ 方向であるため、(111)面配向により、分極軸方向と電界方向とが約 54° の角度をなすものの、(111)面配向性を向上させることで、分極軸を電界方向に対して常に一定の角度に保つことができる。そのため、この場合も、電界印加による分極の回転が起きず、これにより、圧電特性のばらつきを低く抑えることができるとともに、信頼性を向上させることができる(例えば、無配向のPZT膜では、特定の結晶軸である分極軸が様々な方向を向いているため、電界を印加すると、分極軸がそれぞれ電界と平行な方向に向こうとする。そのため、圧電特性が高い電圧依存性を有し、特に印加電圧が小さい場合、そのばらつきが大きくなる。また、電圧を繰り返し印加した時には、経時変化が生じて信頼性に問題が生じたりする)。

[0028] また、圧電体積層膜の第1及び第2の圧電体薄膜を互いに連続して繋がった柱状粒子の集合体とし、第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径を第1の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径よりも大きくし、第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する圧電体積層膜の厚みの比を20以上60以下にしたことで、圧電材料の性能指数である圧電定数の非常に大きい圧電体積層膜が得られるとともに、大きなアクチュエータ変位を得るために高電圧で駆動したときでも、膜剥離の発生を抑制できる。

WO 2005/086248

8

PCT/JP2005/002739

- [0029] また、高価なMgO単結晶基板を用いなくても、配向性の良好な圧電体積層膜が容易に得られるので、安価なガラス基板、金属基板、セラミックス基板、Si基板等を用いることで、製造コストを低減できる。
- [0030] また、圧電体積層膜の厚みが1 μ m以上であっても、ゾル・ゲル法のように同じ工程を何回も繰り返す必要がなく、圧電体積層膜をスパッタ法等で容易に形成でき、歩留まりの低下を抑制できる。
- [0031] 以上のように、(111)面に配向した圧電体素子が容易に得られる。また、(111)面は本来配向しやすい面であるため、成膜のマージンが広く、圧電特性のばらつきを低く抑え、歩留まりも向上させやすい。さらに、(111)面配向度が高いため、圧電特性を高く、電圧依存性を低くすることができる。
- [0032] 第2の発明は、第1の発明において、上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子は、平均断面径が40nm以上70nm以下であり、長さが5nm以上100nm以下であるものである。
- [0033] 第3の発明は、第1の発明において、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子は、平均断面径が60nm以上200nm以下であり、長さが2500nm以上5000nm以下であるものである。
- [0034] 第2及び第3の発明により、圧電特性の高い圧電体積層膜を形成できるとともに、大きなアクチュエータ変位を得るために高電圧で駆動したときでも、膜剥離の発生を抑制できる。
- [0035] 第4の発明は、第1の発明において、上記第1及び第2の圧電体薄膜はペロブスカイト型のチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、上記第1の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が50%以上80%以下であり、上記第2の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が95%以上100%以下であるものである。
- [0036] このことにより、圧電特性の高い圧電体積層膜を形成できるとともに、圧電特性のばらつきを低く抑えることができ、信頼性を向上させることができる。
- [0037] 第5の発明は、第1の発明において、上記圧電体積層膜の化学組成比が[Pb]:[Zr]:[Ti]=(1+a):b:(1-b)で表され、上記第1及び第2の圧電体薄膜のb値が0.40以上0.60以下の同じ値であり、上記第1の圧電体薄膜のPb含有量が上記第2の圧

WO 2005/086248

9

PCT/JP2005/002739

電体薄膜のPb含有量よりも多く、上記第1の圧電体薄膜のa値が0.05以上0.15以下であり、上記第2の圧電体薄膜のa値が0以上0.10以下であるものである。

- [0038] このことにより、圧電体積層膜にチタン酸ジルコン酸鉛を用い、ジルコニウムの含有量を40モル%以上60モル%以下とすることで、圧電特性の高い圧電体積層膜を形成できる。また、鉛の含有量を化学量論組成と比較して0を越え15モル%以下過剰にすることで、圧電体積層膜の結晶性を向上させて圧電定数を大きくできる。さらに、過剰鉛の含有量を15モル%以下とすることで、耐電圧を向上させることができ、高性能の圧電体素子が得られる。
- [0039] 第6の発明は、第1の発明において、上記圧電体積層膜はチタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガン少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が0を越え10モル%以下であるものである。
- [0040] このことにより、圧電体積層膜の結晶性を向上させることができ、圧電特性をより一層向上させることができる。
- [0041] 第7の発明は、第1の発明において、上記第1の電極膜は、Pt、Ir、Pd若しくはRuからなる貴金属又は該貴金属を含む合金からなっていて、平均断面径が20nm以上30nm以下の柱状粒子の集合体であるものである。
- [0042] このことにより、第1の電極膜は、圧電体素子の各膜をスパッタ法等で形成する際の温度に十分に耐えることができるとともに、第1の電極膜の平均断面径を制御することで、基板との密着性を向上させることができ、圧電体素子の製造時における膜剥離を確実に抑制できる。
- [0043] 第8の発明は、第1の電極膜と第1及び第2の圧電体薄膜からなる圧電体積層膜と第2の電極膜とが順に積層されてなる圧電体素子と、該圧電体素子の上記第2の電極膜側の面に設けられた振動層と、該振動層の上記第2の電極膜とは反対側の面に接合され、かつ、インクを収容する圧力室が形成された圧力室部材とを備え、上記圧電体積層膜の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを吐出させるインクジェットヘッドを対象とするものである。
- [0044] そして、本発明は、上記圧電体素子は、第1の発明の圧電体素子であるものである。すなわち、上記圧電体積層膜は、菱面体晶系又は正方晶系の(111)面に優先配

WO 2005/086248

10

PCT/JP2005/002739

向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記第1及び第2の圧電体薄膜は、互いに連続して繋がった柱状粒子の集合体であり、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径が上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径よりも大きく、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する上記圧電体積層膜の厚みの比が20以上60以下であるものである。

[0045] このことにより、基板上に、第1の電極膜、圧電体積層膜、第2の電極膜及び振動層をスパッタ法等で順に形成して、この振動層に圧力室部材を接合した後に基板を除去することで、第1の発明と同様の構成の圧電体素子を備えたインクジェットヘッドが得られ、その圧電体素子の第2の圧電体薄膜の(111)面配向度を95%以上にできる。そのため、インク吐出性能のばらつきが少なく、耐久性に優れたインクジェットヘッドが得られる。

[0046] 第9の発明は、第1の電極膜と第1及び第2の圧電体薄膜からなる圧電体積層膜と第2の電極膜とが順に積層されてなる圧電体素子と、該圧電体素子の上記第1の電極膜側の面に設けられた振動層と、該振動層の上記第1の電極膜とは反対側の面に接合され、かつ、インクを収容する圧力室が形成された圧力室部材とを備え、上記圧電体積層膜の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを吐出させるインクジェットヘッドを対象とするものである。

[0047] そして、本発明は、上記圧電体素子は、第1の発明の圧電体素子であるものである。すなわち、上記圧電体積層膜は、菱面体晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記第1及び第2の圧電体薄膜は、互いに連続して繋がった柱状粒子の集合体であり、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径が上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径よりも大きく、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する上記圧電体積層膜の厚みの比が20以上60以下であるものである。

[0048] このことにより、圧力室部材を基板として、その上に、振動層、第1の電極膜、圧電体積層膜及び第2の電極膜をスパッタ法等で順に形成することで、第8の発明と同様の作用効果を有するインクジェットヘッドが得られる。

[0049] 第10の発明は、第8の発明のインクジェットヘッドと、上記インクジェットヘッドと記録

WO 2005/086248

11

PCT/JP2005/002739

媒体とを相対移動させる相対移動機構とを備え、上記相対移動機構により上記インクジェットヘッドと上記記録媒体とを相対移動させているときに、上記圧力室内のインクを該圧力室と連通するノズル孔から上記記録媒体に吐出させて記録を行うインクジェット式記録装置であるものである。

[0050] 第11の発明は、第9の発明のインクジェットヘッドと、上記インクジェットヘッドと記録媒体とを相対移動させる相対移動機構とを備え、上記相対移動機構により上記インクジェットヘッドと上記記録媒体とを相対移動させているときに、上記圧力室内のインクを該圧力室と連通するノズル孔から上記記録媒体に吐出させて記録を行うインクジェット式記録装置であるものである。

[0051] 第10及び第11の発明により、印字性能及び耐久性の極めて良好なインクジェット式記録装置が容易に得られる。

[0052] 第12の発明は、固定部と該固定部から所定の方向に延びる少なくとも一対の振動部とを有する基板を備え、該基板の少なくとも各振動部上に、第1の電極膜と第1及び第2の圧電体薄膜からなる圧電体積層膜と第2の電極膜とが順に積層されてなる圧電体素子が設けられ、上記各振動部上の第2の電極膜が、該振動部をその幅方向に振動させるための少なくとも1つの駆動電極と上記振動部の厚み方向の変形を検出するための少なくとも1つの検出電極とにパターン化された角速度センサを対象とするものである。

[0053] そして、本発明は、上記圧電体素子は、第1の発明の圧電体素子であるものである。すなわち、上記圧電体積層膜は、菱面体晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記第1及び第2の圧電体薄膜は、互いに連続して繋がった柱状粒子の集合体であり、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径が上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径よりも大きく、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する上記圧電体積層膜の厚みの比が20以上60以下であるものである。

[0054] このことにより、第2の電極膜の駆動電極と第1の電極膜との間に電圧を印加することで、基板の各振動部をその幅方向に振動させ、この振動時にコリオリ力によって振動部がその厚み方向に変形すると、第2の電極膜の検出電極と第1の電極膜との間

WO 2005/086248

12

PCT/JP2005/002739

に電圧が発生し、この電圧の大きさ(コリオリ力)から角速度を検出できる。そして、角速度を検出する部分(振動部)を、第1の発明と同様の構成の圧電体素子によって構成しているので、圧電定数を、水晶を用いた従来の角速度センサに対して40倍程度大きくでき、相当小型化できる。

- [0055] また、工業的に量産しても、特性の再現性が良好で、ばらつきが少なく、耐電圧及び信頼性の良好な角速度センサが得られる。
- [0056] また、圧電体積層膜が、分極軸である(111)面に配向するので、基板の膨張係数の影響を受け難い。
- [0057] 第13の発明は、第12の発明において、上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子は、平均断面径が40nm以上70nm以下であり、長さが5nm以上100nm以下であるものである。
- [0058] 第14の発明は、第12の発明において、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子は、平均断面径が60nm以上200nm以下であり、長さが2500nm以上5000nm以下であるものである。
- [0059] 第13及び第14の発明により、圧電特性の高い圧電体積層膜を形成でき、センサの感度を向上させることができるとともに、小型化できる。
- [0060] 第15の発明は、第12の発明において、上記第1及び第2の圧電体薄膜はペロブスカイト型のチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、上記第1の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が50%以上80%以下であり、上記第2の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が95%以上100%以下であるものである。
- [0061] このことにより、圧電特性の高い圧電体積層膜を形成できるとともに、圧電特性のばらつきを低く抑えることができ、かつ、信頼性を向上させることができる。
- [0062] 第16の発明は、第12の発明において、上記圧電体積層膜の化学組成比が[Pb]:[Zr]:[Ti]=(1+a):b:(1-b)で表され、上記第1及び第2の圧電体薄膜のb値が0.40以上0.60以下の同じ値であり、上記第1の圧電体薄膜のPb含有量が上記第2の圧電体薄膜のPb含有量よりも多く、上記第1の圧電体薄膜のa値が0.05以上0.15以下であり、上記第2の圧電体薄膜のa値が0以上0.10以下であるものである。
- [0063] このことにより、圧電体積層膜にチタン酸ジルコン酸鉛を用い、ジルコニウムの含有

WO 2005/086248

13

PCT/JP2005/002739

量を40モル%以上60モル%以下とすることで、圧電特性の高い圧電体積層膜を形成できる。また、鉛の含有量を化学量論組成と比較して0を越え15モル%以下過剰とすることで、圧電体積層膜の結晶性を向上させて圧電定数を大きくできる。さらに、過剰鉛の含有量を15モル%以下とすることで、耐電圧を向上させることができ、高性能の圧電体素子が得られる。

- [0064] 第17の発明は、第12の発明において、上記圧電体積層膜はチタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が0を越え10モル%以下であるものである。
- [0065] このことにより、圧電体積層膜の結晶性を向上させることができ、圧電特性をより一層向上させることができる。
- [0066] 第18の発明は、第12の発明において、上記第1の電極膜は、Pt、Ir、Pd若しくはRuからなる貴金属又は該貴金属を含む合金からなっていて、平均断面径が20nm以上30nm以下の柱状粒子の集合体であるものである。
- [0067] このことにより、第1の電極膜は、圧電体素子の各膜をスパッタ法等で形成する際の温度に十分に耐えることができるとともに、第1の電極膜の平均断面径を制御することで、基板との密着性を向上させることができ、圧電体素子の製造時における膜剥離を確実に抑制できる。
- [0068] 第19の発明は、第12の発明において、上記基板はSiからなるものである。
- [0069] このことにより、製造コストを低減できる。
- [0070] 第20の発明は、圧電体素子の製造方法を対象とするものである。
- [0071] そして、本発明は、基板上に第1の電極膜をスパッタ法で形成する工程と、上記第1の電極膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法で連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程とを備え、上記圧電体積層膜を形成する工程は、該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含むものである。
- [0072] このことにより、第1の発明と同様の作用効果を有する圧電体素子を容易に製造できる。

WO 2005/086248

14

PCT/JP2005/002739

- [0073] 第21の発明は、インクジェットヘッドの製造方法を対象とするものである。
- [0074] そして、本発明は、基板上に第1の電極膜をスパッタ法で形成する工程と、上記第1の電極膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法で連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程と、上記第2の電極膜上に振動層を形成する工程と、上記振動層の第2の電極膜とは反対側の面に、圧力室を形成するための圧力室部材を接合する工程と、上記接合工程後に、上記基板を除去する工程とを備え、上記圧電体積層膜を形成する工程は、該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含むものである。
- [0075] このことにより、第8の発明と同様の作用効果を有するインクジェットヘッドを容易に製造できる。
- [0076] 第22の発明は、インクジェットヘッドの製造方法を対象とするものである。
- [0077] そして、本発明は、圧力室が形成される圧力室基板上に振動層を形成する工程と、上記振動層上に第1の電極膜をスパッタ法で形成する工程と、上記第1の電極膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法で連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程と、上記圧力室基板に圧力室を形成する工程とを備え、上記圧電体積層膜を形成する工程は、該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含むものである。
- [0078] このことにより、第9の発明と同様の作用効果を有するインクジェットヘッドを容易に製造できる。
- [0079] 第23の発明は、角速度センサの製造方法を対象とするものである。
- [0080] そして、本発明は、基板上に第1の電極膜をスパッタ法で形成する工程と、上記第1の電極膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法で連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程と、上記第2の電極膜をパターンニングして駆動電極及び検出電極を形成する工程と、上記圧電体積層膜及び上記第1の電極膜をパターンニングする工程と、上記基板をパターンニングして固定部及

WO 2005/086248

15

PCT/JP2005/002739

び振動部を形成する工程とを備え、上記圧電体積層膜を形成する工程は、該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含むものである。

[0081] このことにより、第12の発明と同様の作用効果を有する角速度センサを容易に製造できる。

[0082] また、上記目的を達成するため、本発明の別の発明では、貴金属からなる電極膜上に、配向制御膜を形成し、この配向制御膜上に、2層構成の圧電体積層膜を形成した。このとき、まず(111)面に優先配向した配向制御膜を形成し、その上に2層構成の圧電体積層膜を形成することで、全体として(111)面配向度の高い圧電体積層膜を形成した。

[0083] 具体的には、第24の発明は、第1の発明において、上記第1の電極膜と上記第1の圧電体薄膜との間に設けられた配向制御膜をさらに備え、上記配向制御膜は、立方晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなるものである。

[0084] すなわち、第1の電極膜と、該第1の電極膜上に設けられた配向制御膜と、該配向制御膜上に設けられた第1の圧電体薄膜と該第1の圧電体薄膜上に設けられた第2の圧電体薄膜とからなる圧電体積層膜と、該圧電体積層膜上に設けられた第2の電極膜とを備えた圧電体素子を対象とするものである。そして、本発明は、上記配向制御膜は、立方晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記圧電体積層膜は、菱面体晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記第1及び第2の圧電体薄膜は、互いに連続して繋がった柱状粒子の集合体であり、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径が上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径よりも大きく、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する上記圧電体積層膜の厚みの比が20以上60以下であるものである。

[0085] このことにより、第1の電極膜上に、立方晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物の配向制御膜を設けることで、その上に、菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる圧電体積層膜を、同じ(111)面に優先配向させることができる。そのため、圧電特性のばらつきを低く抑えることができる。

ともに、信頼性を向上させることができる。すなわち、この圧電体素子は、その圧電体積層膜の膜表面と垂直な方向に電界を印加して用いられるため、特に菱面体晶系のペロブスカイト型のPZT膜では、(111)面配向により、 $\langle 111 \rangle$ 分極軸方向が電界方向と平行になり、大きな圧電特性が得られる。また、電界印加による分極の回転が起きないため、印加電圧が小さい場合においても圧電特性のばらつきを低く抑えることができるとともに、信頼性を向上させることができる。

[0086] 一方、正方晶系のペロブスカイト型のPZT膜では、分極軸方向が $\langle 001 \rangle$ 方向であるため、(111)面配向により、分極軸方向と電界方向とが約 54° の角度をなすものの、(111)面配向性を向上させることで、分極軸を電界方向に対して常に一定の角度に保つことができる。そのため、この場合も、電界印加による分極の回転が起きず、これにより、圧電特性のばらつきを低く抑えることができるとともに、信頼性を向上させることができる(例えば、無配向のPZT膜では、特定の結晶軸である分極軸が様々な方向を向いているため、電界を印加すると、分極軸がそれぞれ電界と平行な方向に向こうとする。そのため、圧電特性が高い電圧依存性を有し、特に印加電圧が小さい場合、そのばらつきが大きくなる。また、電圧を繰り返し印加した時には、経時変化が生じて信頼性に問題が生じたりする)。

[0087] また、圧電体積層膜の第1及び第2の圧電体薄膜を互いに連続して繋がった柱状粒子の集合体とし、第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径を第1の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径よりも大きくし、第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する圧電体積層膜の厚みの比を20以上60以下にしたことで、圧電定数の非常に大きい圧電体積層膜が得られるとともに、大きなアクチュエータ変位を得るために高電圧で駆動したときでも、膜剥離の発生を抑制できる。

[0088] また、高価なMgO単結晶基板を用いなくても、配向性の良好な圧電体積層膜が容易に得られるので、安価なガラス基板、金属基板、セラミックス基板、Si基板等を用いることで、製造コストを低減できる。

[0089] また、圧電体積層膜の厚みが $1\mu\text{m}$ 以上であっても、ゾル・ゲル法のように同じ工程を何回も繰り返す必要がなく、圧電体積層膜をスパッタ法等で容易に形成でき、歩留まりの低下を抑制できる。

- [0090] 以上のように、(111)面に配向した圧電体素子が容易に得られる。また、(111)面は本来配向しやすい面であるため、成膜のマージンが広く、圧電特性のばらつきを低く抑え、歩留まりも向上させやすい。さらに、(111)面配向度が高いため、圧電特性を高く、電圧依存性を低くすることができる。
- [0091] 第25の発明は、第24の発明において、上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子は、平均断面径が40nm以上70nm以下であり、長さが5nm以上100nm以下であるものである。
- [0092] 第26の発明は、第24の発明において、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子は、平均断面径が60nm以上200nm以下であり、長さが2500nm以上5000nm以下であるものである。
- [0093] 第25及び第26の発明により、圧電特性の高い圧電体積層膜を形成できるとともに、大きなアクチュエータ変位を得るために高電圧で駆動したときでも、膜剥離の発生を抑制できる。
- [0094] 第27の発明は、第24の発明において、上記第1及び第2の圧電体薄膜はペロブスカイト型のチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、上記第1の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が50%以上80%以下であり、上記第2の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が95%以上100%以下であるものである。
- [0095] このことにより、圧電特性の高い圧電体積層膜を形成できるとともに、圧電特性のばらつきを低く抑えることができ、かつ、信頼性を向上させることができる。
- [0096] 第28の発明は、第24の発明において、上記圧電体積層膜の化学組成比が[Pb]:[Zr]:[Ti]=(1+a):b:(1-b)で表され、上記第1及び第2の圧電体薄膜のb値が0.40以上0.60以下の同じ値であり、上記第1の圧電体薄膜のPb含有量が上記第2の圧電体薄膜のPb含有量よりも多く、上記第1の圧電体薄膜のa値が0.05以上0.15以下であり、上記第2の圧電体薄膜のa値が0以上0.10以下であるものである。
- [0097] このことにより、圧電体積層膜にチタン酸ジルコン酸鉛を用い、ジルコニウムの含有量を40モル%以上60モル%以下とすることで、圧電特性の高い圧電体積層膜を形成できる。また、鉛の含有量を化学量論組成と比較して0を越え15モル%以下過剰とすることで、圧電体積層膜の結晶性を向上させて圧電定数を大きくできる。さらに、

WO 2005/086248

18

PCT/JP2005/002739

過剰鉛の含有量を15モル%以下とすることで、耐電圧を向上させることができ、高性能の圧電体素子が得られる。

- [0098] 第29の発明は、第24の発明において、上記配向制御膜はペロブスカイト型のチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、上記配向制御膜の(111)結晶配向率が50%以上であるものである。
- [0099] 第30の発明は、第24の発明において、上記配向制御膜の化学組成比が $[Pb]:[La]:[Zr]:[Ti]=x \times (1-z):z:y:(1-y)$ で表され、上記x値が1.0以上1.20以下であり、上記y値が0以上0.20以下の値であり、上記z値が0を越え0.30以下であるものである。
- [0100] このことにより、配向制御膜にチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛(PLZT、ジルコニウムの含有量が0であるもの、すなわち、チタン酸ランタン鉛(PLT)を含む)を用いることで、配向制御膜を(111)面に一層容易に配向させることができ、ひいては、圧電体積層膜の配向性を向上させることができる。しかも、ジルコニウムの含有量を20モル%以下とすることで、結晶成長初期にZr酸化物からなる結晶性が低い層が形成され難い。また、鉛の含有量を化学量論組成と比較して0を越え20モル%以下過剰とすることで、配向制御膜の結晶性の低下を確実に抑制でき、そのため、その上に形成する圧電体積層膜の結晶性を向上させることができる。よって、圧電体積層膜の結晶性や配向性を確実に向上させることができ、圧電特性をより一層向上させることができる。
- [0101] 第31の発明は、第24の発明において、上記配向制御膜はチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が0を越え10モル%以下である。
- [0102] 第32の発明は、第24の発明において、上記圧電体積層膜はチタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が0を越え10モル%以下である圧電体素子。
- [0103] 第31及び第32の発明により、配向制御膜及び圧電体積層膜の結晶性を向上させることができ、圧電特性をより一層向上させることができる。
- [0104] 第33の発明は、第24の発明において、上記第1の電極膜は、Pt、Ir、Pd若しくはR

uからなる貴金属又は該貴金属を含む合金からなっていて、平均断面径が20nm以上30nm以下の柱状粒子の集合体であるものである。

- [0105] このことにより、第1の電極膜は、圧電体素子の各膜をスパッタ法等で形成する際の温度に十分に耐えることができるとともに、第1の電極膜の平均断面径を制御することで、基板との密着性を向上させることができ、圧電体素子の製造時における膜剥離を確実に抑制できる。
- [0106] 第34の発明は、第1の電極膜と配向制御膜と第1及び第2の圧電体薄膜からなる圧電体積層膜と第2の電極膜とが順に積層されてなる圧電体素子と、該圧電体素子の上記第2の電極膜側の面に設けられた振動層と、該振動層の上記第2の電極膜とは反対側の面に接合され、かつ、インクを収容する圧力室が形成された圧力室部材とを備え、上記圧電体積層膜の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを吐出させるインクジェットヘッドを対象とするものである。
- [0107] そして、本発明は、上記圧電体素子は、第24の発明の圧電体素子であるものである。すなわち、上記配向制御膜は、立方晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記圧電体積層膜は、菱面体晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記第1及び第2の圧電体薄膜は、互いに連続して繋がった柱状粒子の集合体であり、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径が上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径よりも大きく、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する上記圧電体積層膜の厚みの比が20以上60以下であるものである。
- [0108] このことにより、基板上に、第1の電極膜、配向制御膜、圧電体積層膜、第2の電極膜及び振動層をスパッタ法等で順に形成して、この振動層に圧力室部材を接合した後に基板を除去することで、第24の発明と同様の構成の圧電体素子を備えたインクジェットヘッドが得られ、その圧電体素子の第2の圧電体薄膜の(111)面配向度を95%以上にできる。そのため、インク吐出性能のばらつきが少なく、耐久性に優れたインクジェットヘッドが得られる。
- [0109] 第35の発明は、第1の電極膜と配向制御膜と第1及び第2の圧電体薄膜からなる圧電体積層膜と第2の電極膜とが順に積層されてなる圧電体素子と、該圧電体素子

WO 2005/086248

20

PCT/JP2005/002739

の上記第1の電極膜側の面に設けられた振動層と、該振動層の上記第1の電極膜とは反対側の面に接合され、かつ、インクを収容する圧力室が形成された圧力室部材とを備え、上記圧電体積層膜の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを吐出させるインクジェットヘッドを対象とするものである。

- [0110] そして、本発明は、上記圧電体素子は、第24の発明の圧電体素子であるものである。すなわち、上記配向制御膜は、立方晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記圧電体積層膜は、菱面体晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記第1及び第2の圧電体薄膜は、互いに連続して繋がった柱状粒子の集合体であり、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径が上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径よりも大きく、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する上記圧電体積層膜の厚みの比が20以上60以下であるものである。
- [0111] このことにより、圧力室部材を基板として、その上に、振動層、第1の電極膜、配向制御膜、圧電体積層膜及び第2の電極膜をスパッタ法等で順に形成することで、第34の発明と同様の作用効果を有するインクジェットヘッドが得られる。
- [0112] 第36の発明は、インクジェットヘッドと、上記インクジェットヘッドと記録媒体とを相対移動させる相対移動機構とを備え、上記相対移動機構により上記インクジェットヘッドと上記記録媒体とを相対移動させているときに、上記圧力室内のインクを該圧力室と連通するノズル孔から上記記録媒体に吐出させて記録を行うインクジェット式記録装置を対象とするものである。
- [0113] そして、本発明は、上記インクジェットヘッドは、第34の発明のインクジェットヘッドであるものである。
- [0114] 第37の発明は、インクジェットヘッドと、上記インクジェットヘッドと記録媒体とを相対移動させる相対移動機構とを備え、上記相対移動機構により上記インクジェットヘッドと上記記録媒体とを相対移動させているときに、上記圧力室内のインクを該圧力室と連通するノズル孔から上記記録媒体に吐出させて記録を行うインクジェット式記録装置を対象とするものである。
- [0115] そして、本発明は、上記インクジェットヘッドは、第35の発明のインクジェットヘッド

WO 2005/086248

21

PCT/JP2005/002739

であるものである。

- [0116] 第36及び第37の発明により、印字性能及び耐久性の極めて良好なインクジェット式記録装置が容易に得られる。
- [0117] 第38の発明は、固定部と該固定部から所定の方法に延びる少なくとも一対の振動部とを有する基板を備え、該基板の少なくとも各振動部上に、第1の電極膜と配向制御膜と第1及び第2の圧電体薄膜からなる圧電体積層膜と第2の電極膜とが順に積層されてなる圧電体素子が設けられ、上記各振動部上の第2の電極膜が、該振動部をその幅方向に振動させるための少なくとも1つの駆動電極と上記振動部の厚み方向の変形を検出するための少なくとも1つの検出電極とにパターン化された角速度センサを対象とするものである。
- [0118] そして、本発明は、上記圧電体素子は、第24の発明の圧電体素子であるものである。すなわち、上記配向制御膜は、立方晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記圧電体積層膜は、菱面体晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記第1及び第2の圧電体薄膜は、互いに連続して繋がった柱状粒子の集合体であり、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径が上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径よりも大きく、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する上記圧電体積層膜の厚みの比が20以上60以下であるものである。
- [0119] このことにより、第2の電極膜の駆動電極と第1の電極膜との間に電圧を印加することで、基板の各振動部をその幅方向に振動させ、この振動時にコリオリ力によって振動部がその厚み方向に変形すると、第2の電極膜の検出電極と第1の電極膜との間に電圧が発生し、この電圧の大きさ(コリオリ力)から角速度を検出できる。そして、角速度を検出する部分(振動部)を、第24の発明と同様の構成の圧電体素子によって構成しているので、圧電定数を、水晶を用いた従来の角速度センサに対して40倍程度大きくでき、相当小型化できる。
- [0120] また、工業的に量産しても、特性の再現性が良好で、ばらつきが少なく、耐電圧及び信頼性の良好な角速度センサが得られる。
- [0121] また、圧電体積層膜が、分極軸である(111)面に配向するので、基板の膨張係数

の影響を受け難い。

- [0122] 第39の発明は、第38の発明において、上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子は、平均断面径が40nm以上70nm以下であり、長さが5nm以上100nm以下であるものである。
- [0123] 第40の発明は、第38の発明において、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子は、平均断面径が60nm以上200nm以下であり、長さが2500nm以上5000nm以下であるものである。
- [0124] 第39及び第40の発明により、圧電特性の高い圧電体積層膜を形成でき、センサの感度を向上させることができるとともに、小型化できる。
- [0125] 第41の発明は、第38の発明において、上記第1及び第2の圧電体薄膜はペロブスカイト型のチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、上記第1の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が50%以上80%以下であり、上記第2の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が95%以上100%以下であるものである。
- [0126] このことにより、圧電特性の高い圧電体積層膜を形成できるとともに、圧電特性のばらつきを低く抑えることができ、かつ、信頼性を向上させることができる。
- [0127] 第42の発明は、第38の発明において、上記圧電体積層膜の化学組成比が[Pb]:[Zr]:[Ti]=(1+a):b:(1-b)で表され、上記第1及び第2の圧電体薄膜のb値が0.40以上0.60以下の同じ値であり、上記第1の圧電体薄膜のPb含有量が上記第2の圧電体薄膜のPb含有量よりも多く、上記第1の圧電体薄膜のa値が0.05以上0.15以下であり、上記第2の圧電体薄膜のa値が0以上0.10以下であるものである。
- [0128] このことにより、圧電体積層膜にチタン酸ジルコン酸鉛を用い、ジルコニウムの含有量を40モル%以上60モル%以下とすることで、圧電特性の高い圧電体積層膜を形成できる。また、鉛の含有量を化学量論組成と比較して0を越え15モル%以下過剰とすることで、圧電体積層膜の結晶性を向上させて圧電定数を大きくできる。さらに、過剰鉛の含有量を15モル%以下とすることで、耐電圧を向上させることができ、高性能の圧電体素子が得られる。
- [0129] 第43の発明は、第38の発明において、上記配向制御膜はペロブスカイト型のチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、上記配向制御膜の(11

1)結晶配向率が50%以上であるものである。

- [0130] 第44の発明は、第38の発明において、上記配向制御膜の化学組成比が $[Pb]:[La]:[Zr]:[Ti]=x \times (1-z):z:y:(1-y)$ で表され、上記x値が1.0以上1.20以下であり、上記y値が0以上0.20以下であり、上記z値が0を越え0.30以下であるものである。
- [0131] 第43及び第44の発明により、配向制御膜にチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛(PLZT、ジルコニウムの含有量が0であるもの、すなわち、チタン酸ランタン鉛(PLT)を含む)を用いることで、第29及び第30の発明と同様の作用効果が得られる。
- [0132] 第45の発明は、第38の発明において、上記配向制御膜はチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガン少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が0を越え10モル%以下であるものである。
- [0133] 第46の発明は、第38の発明において、上記圧電体積層膜はチタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガン少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が0を越え10モル%以下であるものである。
- [0134] 第45及び第46の発明により、配向制御膜及び圧電体積層膜の結晶性を向上させることができ、圧電特性をより一層向上させることができる。
- [0135] 第47の発明は、第38の発明において、上記第1の電極膜は、Pt、Ir、Pd若しくはRuからなる貴金属又は該貴金属を含む合金からなっていて、平均断面径が20nm以上30nm以下の柱状粒子の集合体であるものである。
- [0136] このことにより、第1の電極膜は、圧電体素子の各膜をスパッタ法等で形成する際の温度に十分に耐えることができるとともに、第1の電極膜の平均断面径を制御することで、基板との密着性を向上させることができ、圧電体素子の製造時における膜剥離を確実に抑制できる。
- [0137] 第48の発明は、第38の発明において、上記基板はSiからなるものである。
- [0138] このことにより、製造コストを低減できる。
- [0139] 第49の発明は、圧電体素子の製造方法を対象とするものである。
- [0140] そして、本発明は、基板上に第1の電極膜をスパッタ法で形成する工程と、上記第1の電極膜上に立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御

WO 2005/086248

24

PCT/JP2005/002739

膜をスパッタ法で形成する工程と、上記配向制御膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法で連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程とを備え、上記配向制御膜を形成する工程は、該配向制御膜を(111)面に優先配向させる工程を含み、上記圧電体積層膜を形成する工程は、上記配向制御膜により該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含むものである。

- [0141] このことにより、第24の発明と同様の作用効果を有する圧電体素子を容易に製造できる。
- [0142] 第50の発明は、インクジェットヘッドの製造方法を対象とするものである。
- [0143] そして、本発明は、基板上に第1の電極膜をスパッタ法で形成する工程と、上記第1の電極膜上に立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御膜をスパッタ法で形成する工程と、上記配向制御膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法で連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程と、上記第2の電極膜上に振動層を形成する工程と、上記振動層の上記第2の電極膜とは反対側の面に、圧力室を形成するための圧力室部材を接合する工程と、上記接合工程後に、上記基板を除去する工程とを備え、上記配向制御膜を形成する工程は、該配向制御膜を(111)面に優先配向させる工程を含み、上記圧電体積層膜を形成する工程は、上記配向制御膜により該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含むものである。
- [0144] このことにより、第34の発明と同様の作用効果を有するインクジェットヘッドを容易に製造できる。
- [0145] 第51の発明は、インクジェットヘッドの製造方法を対象とするものである。
- [0146] そして、本発明は、圧力室が形成される圧力室基板上に振動層を形成する工程と、上記振動層上に第1の電極膜をスパッタ法で形成する工程と、上記第1の電極膜上に立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御膜をスパッタ法で形成する工程と、上記配向制御膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブス

WO 2005/086248

25

PCT/JP2005/002739

カイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法で連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程と、上記圧力室基板に圧力室を形成する工程とを備え、上記配向制御膜を形成する工程は、該配向制御膜を(111)面に優先配向させる工程を含み、上記圧電体積層膜を形成する工程は、上記配向制御膜により該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含むものである。

[0147] このことにより、第35の発明と同様の作用効果を有するインクジェットヘッドを容易に製造できる。

[0148] 第52の発明は、角速度センサの製造方法を対象とするものである。

[0149] そして、本発明は、基板上に第1の電極膜をスパッタ法で形成する工程と、上記第1の電極膜上に立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御膜をスパッタ法で形成する工程と、上記配向制御膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法で連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程と、上記第2の電極膜をパターニングして駆動電極及び検出電極を形成する工程と、上記圧電体積層膜、上記配向制御膜及び上記第1の電極膜をパターニングする工程と、上記基板をパターニングして固定部及び振動部を形成する工程とを備え、上記配向制御膜を形成する工程は、該配向制御膜を(111)面に優先配向させる工程を含み、上記圧電体積層膜を形成する工程は、上記配向制御膜により該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含むものである。

[0150] このことにより、第38の発明と同様の作用効果を有する角速度センサを容易に製造できる。

発明の効果

[0151] 本発明の圧電体素子によれば、大きな圧電変位特性と高い耐久性を実現できる。

[0152] 本発明の圧電体素子の製造方法によれば、大きな圧電変位特性と高い耐久性を持つ圧電体素子を容易に量産できる。そのため、工業的に量産しても、圧電特性の再現性が良好で、ばらつきが少なく、耐電圧及び信頼性の良好な圧電体素子が得られる。

WO 2005/086248

26

PCT/JP2005/002739

[0153] 本発明のインクジェットヘッド及びインクジェット式記録装置によれば、インク吐出性能のばらつきを少なくでき、高い耐久性を実現できる。

[0154] 本発明の角速度センサによれば、小型化と高い寸法精度を実現でき、また、工業的に量産しても、特性の再現性が良好で、ばらつきが少なく、耐電圧及び信頼性の良好な角速度センサが得られる。

図面の簡単な説明

[0155] [図1]図1は、本発明の実施形態1の圧電体素子の斜視図である。

[図2]図2は、実施形態1の圧電体素子の製造方法を示す工程図である。

[図3]図3は、実施形態1の圧電体積層膜の膜構造の模式図である。

[図4]図4は、実施形態1の実施例1の圧電体積層膜の破断面を拡大して示す電子顕微鏡写真である。

[図5]図5は、実施形態1の実施例1の、周波数2kHzの電圧を印加した場合における圧電体素子の先端のZ方向の上下運動の変位量を示す図である。

[図6]図6は、実施形態2のインクジェットヘッドの概略構成図である。

[図7]図7は、実施形態2のインク吐出素子の一部を破断した分解斜視図である。

[図8]図8は、図7のVIII-VIII線断面図である。

[図9]図9は、実施形態2の実施例6のアクチュエータ部の製造方法の一部を示す工程図である。

[図10]図10は、実施形態2の実施例6のアクチュエータ部の製造方法の一部を示す工程図である。

[図11]図11は、実施形態2の実施例7のアクチュエータ部の、図7のVIII-VIII線断面図に相当する図である。

[図12]図12は、実施形態2の実施例7のアクチュエータ部の製造方法の一部を示す工程図である。

[図13]図13は、実施形態2の実施例7のアクチュエータ部の製造方法の一部を示す工程図である。

[図14]図14は、実施形態3のインクジェット式記録装置の概略斜視図である。

[図15]図15は、実施形態4の角速度センサの模式図である。

[図16]図16は、実施形態4の角速度センサの断面図である。

[図17]図17は、実施形態4の角速度センサの製造方法を示す工程図である。

[図18]図18は、実施形態4の角速度センサの製造方法を示す模式図である。

[図19]図19は、従来の角速度センサの模式図である。

[図20]図20は、実施形態5の圧電体素子の斜視図である。

[図21]図21は、実施形態5の圧電体素子の製造方法を示す工程図である。

[図22]図22は、実施形態5の圧電体積層膜の膜構造の模式図である。

[図23]図23は、実施形態5の実施例8の圧電体積層膜の破断面を拡大して示す電子顕微鏡写真である。

[図24]図24は、実施形態5の実施例8の、周波数2kHzの電圧を印加した場合における圧電体素子の先端のZ方向の上下運動の変位量を示す図である。

[図25]図25は、実施形態6の実施例13のアクチュエータ部の、図7のVIII-VIII線断面図に相当する図である。

[図26]図26は、実施形態6の実施例13のアクチュエータ部の製造方法の一部を示す工程図である。

[図27]図27は、実施形態6の実施例13のアクチュエータ部の製造方法の一部を示す工程図である。

[図28]図28は、実施形態6の実施例14のアクチュエータ部の、図7のVIII-VIII線断面図に相当する図である。

[図29]図29は、実施形態6の実施例14のアクチュエータ部の製造方法の一部を示す工程図である。

[図30]図30は、実施形態6の実施例14のアクチュエータ部の製造方法の一部を示す工程図である。

[図31]図31は、実施形態8の角速度センサの模式図である。

[図32]図32は、実施形態8の角速度センサの断面図である。

[図33]図33は、実施形態8の角速度センサの製造方法を示す工程図である。

符号の説明

[0156] 1, 51 基板

WO 2005/086248

28

PCT/JP2005/002739

- 2, 52 第1の電極膜
- 3, 41 配向制御膜
- 4, 42 第1の圧電体薄膜
- 5, 43 第2の圧電体薄膜
- 6, 44 第2の電極膜
- 10 圧電体積層膜
- 20 圧電体素子
- 201 インクジェットヘッド
- 202 インク吐出素子
- 32 圧力室
- 33 個別電極
- 38 ノズル孔
- 45 振動体層
- 58 圧力室部品(圧力室部材)
- 81 インクジェット式記録装置
- 82 記録媒体
- 83 キャリッジ軸(相対移動機構)
- 84 キャリッジ(相対移動機構)
- 85 ローラ(相対移動機構)
- 400 角速度センサ
- 500 基板
- 500a 固定部
- 500b 振動部
- 502 第1の電極膜
- 503 配向制御膜
- 504 第1の圧電体薄膜
- 505 第2の圧電体薄膜
- 506 第2の電極膜

WO 2005/086248

29

PCT/JP2005/002739

507 駆動電極

508 検出電極

発明を実施するための最良の形態

[0157] 以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。

[0158] (実施形態1)

図1は、本発明の実施形態1の圧電体素子20の斜視図である。図1に示すように、圧電体素子20は、長さ15.0mm、厚み0.40mm、幅3.0mmの短冊平板形状の基板1と、その基板1上に配置された積層体11とを備えている。この基板1は、積層体11の圧電効果による伸縮を阻害する効果を持つ振動板の役割を有している。圧電体素子20は、幅が3.0mmである。圧電体素子20は、幅3.0mm、長さ3.0mmの一端部(図1では左端部)が、厚み1.0mmのステンレス支持基板7(幅3.0mm、奥行10.0mm)にエポキシ系接着剤8で固定され、これにより、圧電体素子20が片持ち梁を構成する。

[0159] 基板1上には第1の電極膜2が設けられている。第1の電極膜2の一端部(図1では左端部)以外の残りの部分の上(つまり、第1の電極膜2における幅3.0mm、長さ12.0mmの部分)には、(111)優先結晶配向のペロブスカイト型結晶構造のジルコン酸チタン酸鉛(以下、PZT)系酸化物薄膜からなる圧電体積層膜10が設けられている。この圧電体積層膜10は、第1の圧電体薄膜4と、その第1の圧電体薄膜4上に設けられた第2の圧電体薄膜5とによって構成されている。この第2の圧電体薄膜5は、第1の圧電体薄膜4により結晶配向性を制御される。圧電体積層膜10上には厚み100nmの第2の電極膜6が設けられている。第1及び第2の電極膜2, 6には、厚み0.1mmの金製のリード線9a, 9bがそれぞれ接続されている。尚、図1に示すように、積層体11は、第1の電極膜2、圧電体積層膜10及び第2の電極膜6によって構成されている。

[0160] 以下、本実施形態の特徴について説明する。

[0161] 圧電体積層膜10は、菱面体晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなる。第1及び第2の圧電体薄膜4, 5は、互いに連続して繋がった柱状粒子の集合体である(図3参照)。第2の圧電体薄膜5の柱状粒子の平均断

WO 2005/086248

30

PCT/JP2005/002739

面径は、第1の圧電体薄膜4の柱状粒子の平均断面径(平均粒子径、平均直径)よりも大きい。第2の圧電体薄膜5の柱状粒子の平均断面径に対する圧電体積層膜10の厚みの比は、20以上60以下である。

- [0162] 第1の圧電体薄膜4の柱状粒子は、平均断面径が40nm以上70nm以下であり、長さが5nm以上100nm以下であることが好ましい。第2の圧電体薄膜5の柱状粒子は、平均断面径が60nm以上200nm以下であり、長さが2500nm以上5000nm以下であることが好ましい。
- [0163] 第1及び第2の圧電体薄膜4, 5はペロブスカイト型のチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、第1の圧電体薄膜4の(111)結晶配向率は50%以上80%以下であり、第2の圧電体薄膜5の(111)結晶配向率は95%以上100%以下であることが好ましい。
- [0164] 圧電体積層膜10の化学組成比は $[Pb]:[Zr]:[Ti]=(1+a):b:(1-b)$ で表され、第1及び第2の圧電体薄膜4, 5のb値は0.40以上0.60以下の同じ値であり、第1の圧電体薄膜4のPb含有量は第2の圧電体薄膜5のPb含有量よりも多く、第1の圧電体薄膜4のa値は0.05以上0.15以下であり、第2の圧電体薄膜5のa値は0以上0.10以下であることが好ましい。または、圧電体積層膜10はチタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が0を越え10モル%以下であることが好ましい。
- [0165] 第1の電極膜2はPt、Ir、Pd若しくはRuからなる貴金属又は該貴金属を含む合金からなっていて、平均断面径が20nm以上30nm以下の柱状粒子の集合体であることが好ましい。
- [0166] ところで、第1及び第2の電極膜2, 6の間にリード線9a, 9bを介して電圧を印加すると、圧電体積層膜10は図1のX方向に伸びる。圧電体積層膜10の伸びの変化量 ΔL (m)は、印加電圧をE(V)、圧電体積層膜10の厚みをt(m)、圧電体積層膜10の長さをL(m)、圧電体積層膜10の圧電定数を d_{31} (pm/V)としたとき、下記の式によって求められる。
- $$\Delta L = d_{31} \times L \times E / t$$
- [0167] ここで、圧電体積層膜10の第2の電極膜6側の部分(図1では、圧電体積層膜10

の上部)はX方向に伸びるが、圧電体積層膜10の第1の電極膜2側の部分(図1では、圧電体積層膜10の下部)は、基板1によりその伸びが抑制される。その結果、圧電体素子20の先端(図1では右端)は、Z方向のマイナス側(図1では下側)に変位する。したがって、電圧の印加と非印加を一定周波数で繰り返すと、圧電体素子20の先端は、Z方向に所定の変位量で上下運動する。そして、印加電圧と圧電体素子20の先端のZ方向の上下運動の変位量との関係を調べることで、圧電体素子20の変位特性を評価できる。

[0168] 以下、図2を参照しながら圧電体素子20の製造方法について説明する。

[0169] 図2は、圧電体素子の製造方法を示す工程図である。まず、図2(a)に示すように、縦20mm、横20mm、厚み0.30mmの基板101上に、幅5.0mm、長さ18.0mmの長方形の開口が形成された厚み0.2mmのステンレス製マスクを用いて、第1の電極膜102を後述するRFマグネトロンスパッタ法で形成した。

[0170] 次に、幅5.0mm、長さ12.0mmの長方形の開口が形成された厚み0.2mmのステンレス製マスクを用いて、第1の電極膜102上に圧電体積層膜110をRFマグネトロンスパッタ法で正確に形成した。この圧電体積層膜110は、PZT系酸化物の焼結体ターゲットを用いて、まず、第1電極膜102上に第1の圧電体薄膜104をRFマグネトロンスパッタ法で形成し、それから、同じターゲットを用いて、成膜条件だけを変えて、第1の圧電体薄膜104上に第2の圧電体薄膜105を同じRFマグネトロンスパッタ法で連続して形成することで作製した。圧電体積層膜110は、図3に示す圧電体積層膜110の膜構造の模式図と同じ構造を持つものである。この圧電体積層膜110を形成する工程は、圧電体積層膜110を(111)面に優先配向させる工程を含む。

[0171] 次に、上述と同じステンレス製マスクを用いて、上述と同様に、圧電体積層膜110上に第2の電極膜106をRFスパッタ法で正確に形成した。これにより、図2(b)に示すように、基板101と積層体111を備えた構造体121が得られた。

[0172] 次に、図2(c)に示すように、構造体121を、幅3.0mm、長さ15.0mmの短冊形状になり、かつ、第1の電極膜2の一端部(図2(c)では左端部)がむき出しになるように、ダイシングソーで正確に切断した。その結果、図1に示す基板1、第1の電極膜2、第1の圧電体薄膜4、第2の圧電体薄膜5及び第2の電極膜6からなる圧電体素子

構造体部品22が得られた。その後、図2(d)に示すように、基板1の一端部(図2(d)では左端部)をステンレス支持基板7にエポキシ系接着剤8で接合した。

[0173] 次に、図2(e)に示すように、第1の電極膜2の一端部にリード線9aを銀ペーストの導電性接着剤で接続し、第2の電極膜6の一端部にリード線9bをワイヤボンディングで接続した。これにより、図1に示す圧電体素子20が得られた。

[0174] 以下、本発明のより具体的な実施形態について説明する。

[0175] (実施例1)

基板としてシリコンを用いた。第1の電極膜として、厚み100nmのイリジウム(Ir)薄膜を用いた。このイリジウム薄膜は、3元RFマグネトロンスパッタ装置において、基板を予め400℃の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス(ガス体積比 $\text{Ar}:\text{O}_2=15:1$)を用い、トータルガス圧力を0.25Paに保持し、第1ターゲットとして4インチ径のイリジウムターゲットを用い、200Wの高周波電力を印加して960秒間スパッタリングすることで膜形成した。

[0176] 圧電体積層膜を、厚み50nmの(111)優先配向のPZT薄膜からなる第1の圧電体薄膜と、その第1の圧電体薄膜上に設けられた厚み3400nmの(111)配向のPZT薄膜からなる第2の圧電体薄膜とによって構成した。すなわち、圧電体積層膜の全体の膜厚を3450nmとした。

[0177] 第1及び第2の圧電体薄膜を、RFマグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。ターゲットとして、 PbO を約20モル%過剰に加えて調合した化学量論組成のPZTの6インチ径の焼結体ターゲット(組成モル比 $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}=1.20:0.53:0.47$)を用いた。成膜条件は以下に示すとおりである。すなわち、まず、上記PZTターゲットを取り付けた成膜室の中で、表面に第1の電極膜が形成された基板を予め580℃の温度に加熱保持し、スパッタガスにアルゴンと酸素の混合ガスを用い、そのガス圧力を0.2Paにし、その混合比をアルゴン:酸素=38:2にし、その流量を毎分40mlにし、プラズマ発生電力を3kWにし、それらの条件下で第1の圧電体薄膜104を50秒間成膜した。その後、成膜を停止し、直ちにスパッタガスの混合比をアルゴン:酸素=79:1に変え、その他の条件は変えずに、第2の圧電体薄膜を2900秒間成膜した。

[0178] 第2の電極膜として白金(Pt)薄膜を用いた。この白金薄膜は、第2の圧電体薄膜

上にRFスパッタ法で成膜した。

- [0179] 尚、図2(b)に示す第1の圧電体薄膜の膜厚、(111)配向性、組成及び断面構造を正確に求めるため、第1の圧電体薄膜を形成した後に成膜を打ち切った積層膜も同時に作製した。この試料について、その表面に対して、走査型電子顕微鏡による観察とX線回折による解析とX線マイクロアナライザーによる組成分析を行った後、その試料を破壊し、その破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。
- [0180] また、図2(b)に示す第2の圧電体薄膜の膜厚、(111)配向性、組成及び断面構造を正確に求めるため、第2の圧電体薄膜を形成した後に成膜を打ち切った積層膜も同時に作製した。この試料についても、上述と同様に、その表面に対して、走査型電子顕微鏡観察とX線回折による解析とX線マイクロアナライザーによる組成分析を行った。その後、その試料を破壊し、その破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。
- [0181] また、図2(b)に示す構造体を試料として用いて、オージェ分光分析により、圧電体積層膜の表面から深さ方向への組成分析を行った。さらに、圧電体積層膜の破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。圧電体積層膜の破断面を拡大して示す電子顕微鏡写真を図4(a)に示し、図4(a)の部分拡大図を図4(b)に示す。
- [0182] 上記各分析と上記観察の結果、イリジウム電極は平均断面径が30nmの柱状粒子の集合体であった。第1及び第2の圧電体薄膜は、互いに連続して繋がった柱状構造の粒子の集合体として存在していた。第1の圧電体薄膜は、膜厚(柱状粒子の長さ)が50nmであり、柱状粒子の平均断面径が40nmであった。第2の圧電体薄膜は、膜厚(柱状粒子の長さ)が3400nmであり、柱状粒子の平均断面径が100nmであった。第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する圧電体積層膜の厚み(圧電体積層膜の柱状粒子の長さ)の比は、34.5であった。
- [0183] X線回折法で解析した結果、第1及び第2の圧電体薄膜は共にペロブスカイト型結晶構造であった。第1の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向性は60%であった。第2の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向率は95%であった。ここで、X線回折法による回折パターンの各結晶面の反射強度から求めたPZT系圧電体薄膜の(111)結晶配向率は、格子間距離4.2オングストロームから1.5オングストロームのX線回折範囲において薄膜に帰属する全ピーク強度の合計に対する(111)ピーク強

WO 2005/086248

34

PCT/JP2005/002739

度の百分率と定義した。つまり、結晶配向率は、チタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛（以下、PLZT）薄膜、PZT薄膜のX線回折パターンの(001)、(100)、(010)、(110)、(011)、(101)、(111)などの各結晶面のピーク強度の合計に対する(111)に属するピーク強度の割合の百分率である。

[0184] X線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、第1及び第2の圧電体薄膜の組成はそれぞれ $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}=1.15:0.53:0.47$ 及び $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}=1.10:0.53:0.47$ であった。つまり、第1及び第2の圧電体薄膜は、(111)軸が基板表面と垂直な方向に優先配向して成長したペロブスカイト型結晶構造のPZT膜であり、Zr及びTiの組成は、第1及び第2の圧電体薄膜で変わらず、Pb組成は、第1の圧電体薄膜の方が第2の圧電体薄膜よりも多かった。言い換えると、第1及び第2圧電体薄膜は、結晶成長方向が圧電体積層膜の厚み方向一方側から他方側に向いている柱状粒子の集合体であった。

[0185] また、圧電体素子20の第1及び第2の電極膜2, 6の間にリード線9a, 9bを介して0V〜80Vの三角波電圧を印加し、レーザードップラ振動変位測定装置を用いて、圧電体素子20の先端のZ方向の上下運動の変位量を測定した。図5は、周波数2kHzの電圧を印加した場合における圧電体素子20の先端のZ方向の上下運動の変位量を示す図である。図5に示すように、0V〜80Vの電圧を印加した場合、圧電体素子20の先端は最大34.0 μm 変位した。さらに、この三角波電圧による往復駆動を行い、1億回（駆動時間13.9時間）及び10億回（駆動時間138.9時間）駆動後に、圧電体素子20の駆動状況を検査するとともに、その外観を光学顕微鏡で観察した。10億回駆動後も、最大変位量は34.0 μm であり、圧電体素子20に膜はがれやクラックは発生していなかった。

[0186] （実施例2）

基板に耐高温パイレックス（登録商標）ガラスを用い、第1の電極膜に厚み150nmの白金（Pt）薄膜を用いた。この白金薄膜は、3元RFマグネトロンスパッタ装置において、基板を予め400℃の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス（ガス体積比 $\text{Ar}:\text{O}_2=15:1$ ）を用い、トータルガス圧力を0.25Paに保持し、第1ターゲットとして白金ターゲットを用い、200Wの高周波電力を印加して10

80秒間スパッタリングすることで膜形成した。

- [0187] 圧電体積層膜を、厚み100nmの(111)優先配向のPZT薄膜からなる第1の圧電体薄膜と、厚み4000nmの(111)配向のPZT薄膜からなる第2の圧電体薄膜とによって構成した。すなわち、圧電体積層膜の膜厚を4100nmとした。
- [0188] 実施例1と同様に、第1及び第2の圧電体薄膜を、RFマグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。ターゲットとして、PbOを約10モル%過剰に加えて調合した化学量論組成のPZTの6インチ径の焼結体ターゲット(組成モル比Pb:Zr:Ti=1.10:0.50:0.50)を用いた。成膜条件は以下に示すとおりである。すなわち、まず、上記PZTターゲットを取り付けた成膜室の中で、表面に第1の電極膜が形成された基板を予め550℃の温度に加熱保持し、スパッタガスにアルゴンと酸素の混合ガスを用い、そのガス圧力を0.2Paにし、その混合比をアルゴン:酸素=79:1にし、その流量を毎分40mlにし、プラズマ発生電力を2kWにし、それらの条件下で第1の圧電体薄膜を60秒間成膜した。その後、成膜を停止し、基板温度を590℃にし、プラズマ発生電力を3kWにし、その他の条件は変えずに、第2の圧電体薄膜を3800秒間成膜した。
- [0189] 実施例1と同様の各分析と観察の結果、白金電極は平均断面径が30nmの柱状粒子の集合体であった。第1及び第2の圧電体薄膜は、互いに連続して繋がった柱状構造の粒子の集合体として存在していた。第1の圧電体薄膜は、膜厚が100nmであり、柱状粒子の平均断面径が50nmであった。第2の圧電体薄膜は、膜厚が4000nmであり、柱状粒子の平均断面径が200nmであった。第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する圧電体積層膜の厚みの比は、20.5であった。
- [0190] X線回折法で解析した結果、第1及び第2の圧電体薄膜は、全てペロブスカイト型結晶構造であった。第1の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向性は70%であった。第2の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向率は98%であった。
- [0191] X線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、第1及び第2の圧電体薄膜の組成はそれぞれPb:Zr:Ti=1.15:0.51:0.49及びPb:Zr:Ti=1.00:0.51:0.49であった。つまり、実施例1と同様に、第1及び第2の圧電体薄膜は、(111)軸が基板表面と垂直な方向に優先配向して成長したペロブスカイト型結晶構造のPZT膜であり、Zr及びTiの組成は、第1及び第2の圧電体薄膜で変わらず、Pb組成

WO 2005/086248

36

PCT/JP2005/002739

は、第1の圧電体薄膜の方が第2の圧電体薄膜よりも多かった。

[0192] 本実施例の圧電体素子20に、実施例1と同様に、周波数2kHz、0V〜80Vの三角波電圧を印加し、圧電体素子20の先端のZ方向の上下運動の変位量を測定した。圧電体素子20の先端は最大37.0 μ m変位し、10億回駆動後も、最大変位量は変わらず、圧電体素子20に膜はがれやクラックは発生していなかった。

[0193] (実施例3)

基板に鏡面加工した耐熱性ステンレス板を用い、第1の電極膜に、チタン(Ti)を含む、厚み110nmのイリジウム(Ir)からなる合金薄膜を用いた。この合金薄膜は、3元RFマグネトロンスパッタ装置において、基板を予め400°Cの温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス(ガス体積比Ar:O₂=16:1)を用い、トータルガス圧力を0.25Paに保持し、第1ターゲットとしてイリジウムターゲットを用い、第2ターゲットとしてチタンターゲットを用い、それぞれに200W及び60Wの高周波電力を印加して960秒間スパッタリングすることで膜形成した。尚、イリジウムにチタンを入れる目的は、基板との密着性を向上させるためであり、チタンを入れなくても、圧電体素子の特性に影響は及ばない。

[0194] 圧電体積層膜を、厚み10nmの(111)優先配向のMg10モル%添加のPZT薄膜からなる第1の圧電体薄膜と、厚み4990nmの(111)配向の(PZT+Mg)薄膜からなる第2の圧電体薄膜とによって構成した。すなわち、圧電体積層膜の膜厚を5000nmとした。

[0195] 実施例1と同様に、第1及び第2の圧電体薄膜を、RFマグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。ターゲットとして、PbOを約10モル%過剰に加えさらにMgを10モル%添加して調合した、化学量論組成のチタン酸ジルコン酸鉛(PZT+Mg)の6インチ径の焼結体ターゲット(組成モル比Pb:Zr:Ti:Mg=1.10:0.60:0.40:0.10)を用いた。成膜条件は以下に示すとおりである。すなわち、まず、上記PZTターゲットを取り付けた成膜室の中で、表面に第1の電極膜が形成された基板を予め570°Cの温度に加熱保持し、スパッタガスにアルゴンと酸素の混合ガスを用い、そのガス圧力を0.2Paに、その混合比をアルゴン:酸素=38:2にし、その流量を毎分40mlにし、プラズマ発生電力を3kWにし、それらの条件下で第1の圧電体薄膜を100秒間成膜した。

。その後、成膜を停止し、直ちにスパッタガスの混合比をアルゴン：酸素＝79：1に変え、その他の条件は変えずに、第2の圧電体薄膜を2500秒間成膜した。

- [0196] 実施例1と同様の各分析と観察の結果、第1の電極膜は、1モル%のチタンを含むイリジウム薄膜からなり、平均断面径が20nmの柱状粒子の集合体であった。第1及び第2の圧電体薄膜は、互いに連続して繋がった柱状構造の粒子の集合体として存在していた。第1の圧電体薄膜は、膜厚が10nmであり、柱状粒子の平均断面径が40nmであった。第2の圧電体薄膜は、膜厚が4990nmであり、柱状粒子の平均断面径が100nmであった。第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する圧電体積層膜の厚みの比は、50.0であった。
- [0197] X線回折法で解析した結果、第1及び第2の圧電体薄膜は、全てペロブスカイト型結晶構造であった。第1の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向性は50%であった。第2の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向率は95%であった。
- [0198] X線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、第1及び第2の圧電体薄膜の組成はそれぞれPb:Zr:Ti:Mg＝1.05:0.60:0.40:0.09及びPb:Zr:Ti:Mg＝1.00:0.60:0.40:0.10であった。つまり、実施例1と同様に、第1及び第2の圧電体薄膜は、(111)軸が基板表面と垂直な方向に優先配向して成長したペロブスカイト型結晶構造のPZT膜であり、Zr及びTiの組成は、第1及び第2の圧電体薄膜で変わらず、Pb組成は、第1の圧電体薄膜の方が第2の圧電体薄膜よりも多かった。
- [0199] 本実施例の圧電体素子20に、実施例1と同様に、周波数2kHz、0V～80Vの三角波電圧を印加し、圧電体素子20の先端のZ方向の上下運動の変位量を測定した。圧電体素子20の先端は最大36.0 μ m変位し、10億回駆動後も、最大変位量は変わらず、圧電体素子20に膜はがれやクラックは発生していなかった。

[0200] (実施例4)

基板に鏡面研磨したセラミック材料(アルミナ)を用い、第1の電極膜に、ニッケル(Ni)を含む、厚み120nmのルテニウム(Ru)からなる合金薄膜を用いた。この合金薄膜は、3元RFマグネトロンスパッタ装置において、基板を予め400℃の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス(ガス体積比Ar:O₂＝16

:1)を用い、トータルガス圧力を0.25Paに保持し、第1ターゲットとしてルテニウムターゲットを用い、第2ターゲットとしてニッケルターゲットを用い、それぞれに200W及び60Wの高周波電力を印加して960秒間スパッタリングすることで膜形成した。尚、ルテニウムにニッケルを入れる目的は、基板との密着性を向上させるためであり、ニッケルを入れなくても、圧電体素子の特性に影響は及ばない。

[0201] 圧電体積層膜を、厚み50nmの(111)優先配向のMn5モル%添加のPZT薄膜からなる第1の圧電体薄膜と、厚み2500nmの(111)配向の(PZT+Mn)薄膜からなる第2の圧電体薄膜とによって構成した。すなわち、圧電体積層膜の膜厚を2550nmとした。

[0202] 実施例1と同様に、第1及び第2の圧電体薄膜を、RFマグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。ターゲットとして、PbOを約20モル%過剰に加えさらにMnを5モル%添加して調合した、化学量論組成のPZTの6インチ径の焼結体ターゲット(組成モル比Pb:Zr:Ti:Mn=1.20:0.40:0.60:0.05)を用いた。成膜条件は以下に示すとおりである。すなわち、まず、上述の(PZT+Mn)のターゲットを取り付けた成膜室の中で、表面に第1の電極膜が形成された基板を予め550℃の温度に加熱保持し、スパッタガスにアルゴンと酸素の混合ガスを用い、そのガス圧力を0.2Paにし、その混合比をアルゴン:酸素=79:1にし、その流量を毎分40mlにし、プラズマ発生電力を2kWにし、それらの条件下で第1の圧電体薄膜を5秒間成膜した。その後、成膜を停止し、基板温度を580℃にし、プラズマ発生電力を3kWにし、その他の条件は変えずに、第2の圧電体薄膜を2000秒間成膜した。

[0203] 実施例1と同様の各分析と観察の結果、第1の電極膜は、4モル%のニッケルを含むルテニウム薄膜からなり、平均断面径が25nmの柱状粒子の集合体であった。第1及び第2の圧電体薄膜は、互いに連続して繋がった柱状構造の粒子の集合体として存在していた。第1の圧電体薄膜は、膜厚が50nmであり、柱状粒子の平均断面径が30nmであった。第2の圧電体薄膜は、膜厚が2500nmであり、柱状粒子の平均断面径が60nmであった。第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する圧電体積層膜の厚みの比は、42.5であった。

[0204] X線回折法で解析した結果、第1及び第2の圧電体薄膜は、全てペロブスカイト型

WO 2005/086248

39

PCT/JP2005/002739

結晶構造であった。第1の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向性は70%であった。第2の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向率は97%であった。

[0205] X線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、第1及び第2の圧電体薄膜の組成はそれぞれPb:Zr:Ti:Mn=1. 10:0. 40:0. 60:0. 05及びPb:Zr:Ti:Mn=1. 05:0. 40:0. 60:0. 05であった。つまり、実施例1と同様に、第1及び第2の圧電体薄膜は、(111)軸が基板表面と垂直な方向に優先配向して成長したペロブスカイト型結晶構造のPZT膜であり、Zr及びTiの組成は、第1及び第2の圧電体薄膜で変わらず、Pb組成は、第1の圧電体薄膜の方が第2の圧電体薄膜よりも多かった。

[0206] 本実施例の圧電体素子20に、実施例1と同様に、周波数2kHz、0V〜80Vの三角波電圧を印加し、圧電体素子20の先端のZ方向の上下運動の変位量を測定した。圧電体素子20の先端は最大38. 7 μ m変位し、10億回駆動後も、最大変位量は変わらず、圧電体素子20に膜はがれやクラックは発生していなかった。

[0207] (実施例5)

基板にシリコンを用い、第1の電極膜に厚み120nmのパラジウム(Pd)薄膜を用いた。このパラジウム薄膜は、3元RFマグネトロンスパッタ装置において、基板を予め500℃の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス(ガス体積比Ar:O₂=16:1)を用い、トータルガス圧力を0. 25Paに保持し、第1ターゲットとしてパラジウムターゲットを用い、200Wの高周波電力を印加して960秒間スパッタリングすることで膜形成した。

[0208] 圧電体積層膜10を、厚み100nmの(111)優先配向のPZT薄膜からなる第1の圧電体薄膜と、厚み4900nmの(111)配向のPZT薄膜からなる第2の圧電体薄膜とによって構成した。すなわち、圧電体積層膜の膜厚を5000nmとした。

[0209] 実施例1と同様に、第1及び第2の圧電体薄膜を、RFマグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。ターゲットとして、PbOを約20モル%過剰に加えて調合した化学量論組成のPZTの6インチ径の焼結体ターゲット(組成モル比Pb:Zr:Ti=1. 20:0. 58:0. 42)を用いた。成膜条件は以下に示すとおりである。すなわち、まず、上記PZTターゲットを取り付けた成膜室の中で、表面に第1の電極膜が形成された基板を予め

580℃の温度に加熱保持し、スパッタガスにアルゴンと酸素の混合ガスを用い、そのガス圧力を0.2Paにし、そのガス圧力を0.2Paにし、その混合比をアルゴン:酸素=38:2にし、その流量を毎分40mlにし、プラズマ発生電力を3kWにし、それらの条件下で第1の圧電体薄膜を75秒間成膜した。その後、成膜を停止し、直ちにスパッタガスの混合比をアルゴン:酸素=79:1に変え、その他の条件は変えずに、第2の圧電体薄膜を3700秒間成膜した。

- [0210] 実施例1と同様の各分析と観察の結果、パラジウム電極は平均断面径が20nmの柱状粒子の集合体であった。第1及び第2の圧電体薄膜は、互いに連続して繋がった柱状構造の粒子の集合体として存在していた。第1の圧電体薄膜は、膜厚が100nmであり、柱状粒子の平均断面径が50nmであった。第2の圧電体薄膜は、膜厚が4900nmであり、柱状粒子の平均断面径が90nmであった。第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する圧電体積層膜の厚みの比は、55.5であった。
- [0211] X線回折法で解析した結果、第1及び第2の圧電体薄膜は、全てペロブスカイト型結晶構造であった。第1の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向性は75%であった。第2の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向率は100%であった。
- [0212] X線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、第1及び第2の圧電体薄膜の組成はそれぞれPb:Zr:Ti=1.10:0.58:0.42及びPb:Zr:Ti=1.05:0.58:0.42であった。つまり、実施例1と同様に、第1及び第2の圧電体薄膜は、(111)軸が基板表面と垂直な方向に優先配向して成長したペロブスカイト型結晶構造のPZT膜であり、Zr及びTiの組成は、第1及び第2の圧電体薄膜で変わらず、Pb組成は、第1の圧電体薄膜の方が第2の圧電体薄膜よりも多かった。
- [0213] 本実施例の圧電体素子20に、実施例1と同様に、周波数2kHz、0V〜80Vの三角波電圧を印加し、圧電体素子20の先端のZ方向の上下運動の変位量を測定した。圧電体素子20の先端は最大41.5μm変位し、10億回駆動後も、最大変位量は変わらず、圧電体素子20に膜はがれやクラックは発生していなかった。
- [0214] 尚、実施例1〜5では、圧電体積層膜として、PbとZrとTiの三元の酸化物や、それにMgやMnを添加したPZT薄膜を用いたが、Laを含むPZT膜(すなわちPLZT膜)や、NbやMgなどのイオンを含むPZT膜を用いてもよく、ペロブスカイト結晶構造の

酸化物薄膜を用いれば、実施例1〜5と同様の圧電体積層膜が得られる。

[0215] (比較例1)

実施例1〜5との比較のため、以下のような圧電体素子を作製した。

[0216] 実施例1において、イリジウム薄膜からなる第1の電極膜上に、圧電体積層膜の代わりに第2の圧電体薄膜のみを形成し、その他に関しては実施例1と全く同様に作製した。

[0217] 本比較例の試料について、上述と同様に、その表面に対して走査型電子顕微鏡観察とX線回折による解析とX線マイクロアナライザーによる組成分析を行った後、その試料を破壊して、その破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。

[0218] 上記各分析と上記観察の結果、本比較例の圧電体薄膜は、柱状構造の粒子の集合体として存在していた。圧電体薄膜は、膜厚が3500nmであり、柱状粒子の平均断面径が200nmであった。圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する圧電体薄膜の厚み(圧電体薄膜の柱状粒子の長さ)の比は、17.5であった。

[0219] X線回折法で解析した結果、本比較例の圧電体薄膜はペロブスカイト型結晶構造であった。圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向率は55%であった。

[0220] X線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、本比較例の圧電体薄膜の組成はPb:Zr:Ti=1.05:0.53:0.47であった。

[0221] オージェ分光分析による圧電体薄膜の表面から深さ方向への組成分析の結果、Zr及びTiの組成分布は、第2の電極膜との界面から第1の電極膜との界面まで一定であった。

[0222] つまり、本比較例は、圧電体薄膜が基板表面と垂直な方向に柱状粒子の集合体として成長したペロブスカイト型結晶構造のPZT膜であることは実施例1と同じであるが、圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径が実施例1よりも大きく、圧電体薄膜の(111)結晶配向率が実施例1よりも小さかった。

[0223] 本比較例の圧電体素子に、実施例1と同様に、周波数2kHz、0V〜80Vの三角波電圧を印加し、圧電体素子の先端のZ方向の上下運動の変位量を測定した。圧電体素子の先端は最大20.0 μ m変位した。さらに、この三角波電圧による往復駆動を行い、1億回駆動後に、駆動状況の検査と光学顕微鏡による外観の観察を行った結

果、最大変位量は $3.5\mu\text{m}$ まで低下し、第1の電極膜と圧電体薄膜との間で部分的に膜はがれが発生していた。

[0224] (比較例2)

実施例1〜5との比較のため、以下のような圧電体素子を作製した。

[0225] 実施例5において、パラジウム薄膜からなる第1の電極膜上に、圧電体積層膜の代わりに第2の圧電体薄膜のみを形成し、その他に関しては実施例5と全く同様に作製した。

[0226] 本比較例の試料について、上述と同様に、その表面に対して走査型電子顕微鏡観察とX線回折による解析とX線マイクロアナライザーによる組成分析を行った後、その試料を破壊して、その破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。

[0227] 上記各分析と上記観察の結果、本比較例の圧電体薄膜は柱状構造の粒子の集合体として存在していた。圧電体薄膜は、膜厚が 4800nm であり、柱状粒子の平均断面径が 300nm であった。圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する圧電体薄膜の柱状粒子の長さの比は、 16.0 であった。

[0228] X線回折法で解析した結果、本比較例の圧電体薄膜はペロブスカイト型結晶構造であった。圧電体薄膜の(111)結晶配向率は 70% であった。

[0229] X線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、本比較例の圧電体薄膜の組成は $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}=1.05:0.53:0.47$ であった。

[0230] オージェ分光分析による圧電体薄膜の表面から深さ方向への組成分析の結果、Zr及びTiの組成分布は、第2の電極膜との界面から第1の電極膜との界面まで一定であった。Pb組成は、第1の電極膜との界面から極近傍の 10nm までの範囲で、若干少なくなっていた(圧電体薄膜全体のPb組成の20分の1程度)。この現象は、オージェ分光分析の精度では観察できないが、Pb組成が極わずかに第1の電極膜に拡散したために起こったものと考えられる。

[0231] つまり、本比較例は、圧電体薄膜が基板表面と垂直な方向に柱状粒子の集合体として成長したペロブスカイト型結晶構造のPZT膜であることは実施例5と同じであるが、圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径が実施例5よりも大きく、圧電体薄膜の(111)結晶配向率が実施例5よりも小さく、第1の電極膜との界面付近のPb組成が圧電体

薄膜全体のPb組成と同じで、かつ、第1の電極膜との界面のPb組成が若干少なくなっていることが実施例5とは異なっていた。

[0232] 本比較例の圧電体素子に、実施例5と同様に、周波数2kHz、0V〜80Vの三角波電圧を印加し、圧電体素子の先端のZ方向の上下運動の変位量を測定した。圧電体素子の先端は最大22.0 μ m変位した。さらに、この三角波電圧による往復駆動を行い、10億回駆動後に、駆動状況の検査と光学顕微鏡による外観の観察を行った結果、駆動が止まり、第1の電極膜と圧電体薄膜との間で膜はがれが発生していた。

[0233] (実施形態2)

本実施形態は、本発明の実施形態1の圧電体素子を備えたインクジェットヘッドである。以下、このインクジェットヘッドについて説明する。

[0234] 図6は、本発明の実施形態2のインクジェットヘッド201を示す概略構成図である。図6に示すように、インクジェットヘッド201は、列状に並んで配置された同形状の10個のインク吐出素子202と、各インク吐出素子202の後述の個別電極33と連結され、各インク吐出素子202を駆動するための駆動電源素子203とによって構成されている。この駆動電源素子203は、各インク吐出素子202の個別電極33にボンディングワイヤーを介して電圧を供給する。

[0235] 図7は、インク吐出素子202の一部を破断した分解斜視図である。図7に示すように、Aは圧力室部品(圧力室部材)であり、この圧力室部品Aには、短軸200 μ m、長軸400 μ mの楕円形状の圧力室用開口部31が形成されている。Bは、圧力室用開口部31の上端開口面を覆うように配置されたアクチュエータ部である。Cは、圧力室用開口部31の下端開口面を覆うように配置されたインク液流路部品である。すなわち、圧力室部品Aの圧力室用開口部31は、その上下に位置するアクチュエータ部B及びインク液流路部品Cにより区画され、これにより、厚み0.2mmの圧力室32が形成される。アクチュエータ部Bは、圧力室32の上方に位置する個別電極33を備えている。インク液流路部品Cには、各インク吐出素子202の圧力室32間で共用される共通液室35と、この共通液室35と圧力室32とを連通する供給口36と、圧力室32と連通し、圧力室32内のインク液を流出するためのインク流路37とが形成されている。Dはノズル板であり、このノズル板Dにはインク流路37と連通する直径30 μ mのノズ

WO 2005/086248

44

PCT/JP2005/002739

ル孔38が穿設されている。部品A-Dは互いに接着剤で接着され、これにより、インク吐出素子202が得られる。

[0236] 以下、アクチュエータ部Bのより具体的な実施形態について説明する。

[0237] (実施例6)

図8を参照しながらアクチュエータ部Bについて説明する。図8は、図7のVIII-VIII線断面図である。図8に示すように、アクチュエータ部Bは、厚み100nmのイリジウム(Ir)薄膜からなる個別電極(第1の電極膜)33と、この個別電極33の直下に位置し、 $\text{Pb}_{1.15}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ で表記される厚み50nmのPZT薄膜からなる第1の圧電体薄膜42と、この第1の圧電体薄膜42の直下に位置し、 $\text{Pb}_{1.10}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ で表記される厚み3500nmのPZT薄膜からなる第2の圧電体薄膜43と、この第2の圧電体薄膜43の直下に位置し、厚み100nmの白金薄膜からなる第2の電極膜44と、この第2の電極膜44の直下に位置し、厚み3500nmのクロム(Cr)薄膜からなる振動体層(振動板)45とを有している。この振動体層45は、第1及び第2の圧電体薄膜42、43の圧電効果によって変位して振動する。第2の電極膜44及び振動体層45は、各インク吐出素子202の圧力室32間で共用される。第1及び第2の圧電体薄膜42、43は、個別電極33と同じ形状に加工されている。第2の電極膜44上における個別電極33、第1の圧電体薄膜42及び第2の圧電体薄膜43からなる積層膜の周囲には、厚みが上記積層膜と同じポリイミド樹脂からなる電気絶縁有機膜46が設けられている。この電気絶縁有機膜46上には、個別電極33に接続された、リード線形状の厚み100nmの金薄膜からなる引き出し電極膜47が設けられている。個別電極33と第1及び第2の圧電体薄膜42、43からなる圧電体積層膜と第2の電極膜44とが圧電体素子を構成している。この圧電体素子は実施形態1の圧電体素子20と同様のものであり、これにより、高特性のアクチュエータ部Bが得られる。

[0238] 以下、アクチュエータ部Bの製造方法について説明する。

[0239] 図9及び図10は、アクチュエータ部Bの製造方法を示す工程図である。まず、縦20mm、横20mm、厚み0.3mmのシリコン基板51上に、実施形態1の実施例1と同様に、第1の電極膜52、第1の圧電体薄膜54、第2の圧電体薄膜55及び第2の電極膜44を順に積層した。これにより、図9(a)に示す構造体56が得られた。

WO 2005/086248

45

PCT/JP2005/002739

- [0240] 次に、図9(b)に示すように、室温下で、構造体56上に厚み3500nmのクロム(Cr)薄膜からなる振動体層45をRFスパッタ法で形成した。
- [0241] 次に、図9(c)に示すように、振動体層45をガラス製の圧力室部品58にアクリル樹脂の接着剤57で貼り合わせた。この圧力室部品58は振動体層45と対向して配置されており、圧力室部品58と振動体層45との間には接着剤57が介在している。
- [0242] 次に、図9(d)に示すように、プラズマ反応エッチング装置を使用して、シリコン基板51をSF₆ガスを用いたドライエッチングで除去した。
- [0243] 次に、図9(e)に示すように、フォトレジスト樹脂膜59を用いて、第1の電極膜52、第1の圧電体薄膜54及び第2の圧電体薄膜55からなる積層膜が短軸180 μ m、長軸380 μ mの楕円形状パターンになるように、非エッチング部分を正確にパターンニングした。その後、Arガスを用いたドライエッチングと弱フッ酸のウェットエッチングとを用いて、エッチング処理を行った。これにより、図10(a)に示す、フォトレジストパターンに加工されて個別化された個別電極33、第1の圧電体薄膜42及び第2の圧電体薄膜43からなる積層膜を持つアクチュエータ構造体を得られた。それから、図10(b)に示すように、フォトレジスト樹脂膜59をレジスト剥離液で処理して除去した。
- [0244] 次に、図10(c)に示すように、第2の電極膜44上に電気絶縁有機膜46を印刷法で形成した。その後、図10(d)に示すように、電気絶縁有機膜46上に引き出し電極膜47をDCスパッタ法で形成した。これにより、図8に示すアクチュエータ部Bが得られた。
- [0245] 本実施例に示す製造方法で、インク吐出素子202を30個作製した。これらのインク吐出素子202の2つの電極膜33、44間に、周波数200Hzの、0V〜60Vのサイン波形電圧を印加し、上述の駆動状況の検査を行った。10億回駆動後も、全てのインク吐出素子202に故障は発生していなかった。
- [0246] これらのインク吐出素子202を10個用いて、図6に示すインクジェットヘッド201を作製した。このインクジェットヘッド201では、駆動電源素子203からボンディングワイヤーを介して各インク吐出素子202の個別電極33に電圧が供給され、第1及び第2の圧電体薄膜42、43の圧電効果によって振動体層45が層厚方向に変位して振動して、共通液室35内のインク液が供給口36、圧力室32及びインク流路37を介してノ

WO 2005/086248

46

PCT/JP2005/002739

ズル孔38から吐出される。

[0247] ここで、このインクジェットヘッド201では、インク吐出素子202のアクチュエータ部Bを構成する第1及び第2の圧電体薄膜42、43は、膜面の結晶配向性が(111)面に揃い、圧電変位特性が大きな値で揃っているため、大きな圧電変位を得ることができる。また、個別電極33と第1の圧電体薄膜54との密着性が高いため、高い電圧を加えて大きな変位で駆動させても、膜はがれを原因とした故障が起こりにくく、信頼性の高い安定した駆動が可能になる。また、圧電変位が大きいいため、インク液の吐出能力が高く、電源電圧の調整幅にマージンを大きくとることができる。従って、各インク吐出素子202間のインク液の吐出ばらつきが小さくなるよう容易にコントロールできる。

[0248] (実施例7)

図11を参照しながら、構造が実施例6とは異なるアクチュエータ部Bについて説明する。図11は、実施形態2の実施例7のアクチュエータ部Bの、図7のVIII-VIII線断面図に相当する図である。図11に示すように、アクチュエータ部Bは、厚み100nmの白金(Pt)薄膜からなる個別電極(第2の電極膜)33と、この個別電極33の直下に位置し、 $\text{Pb}_{1.05}\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_3$ で表記される厚み4500nmのPZT薄膜からなる第2の圧電体薄膜43と、この第2の圧電体薄膜43の直下に位置し、 $\text{Pb}_{1.10}\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_3$ で表記される厚み80nmのPZT薄膜からなる第1の圧電体薄膜42と、この第1の圧電体薄膜42の直下に位置し、厚み200nmのパラジウムからなる第1の電極膜52と、この第1の電極膜52の直下に位置し、厚み5000nmの酸化シリコン(SiO_2)薄膜からなる振動体層45とを有している。この振動体層45は、第1及び第2の圧電体薄膜42、43の圧電効果によって変位して振動する。第1の電極膜52及び振動体層45は、各インク吐出素子202の圧力室32間で共用される。第1及び第2の圧電体薄膜42、43は、個別電極33と同じ形状に加工されている。第1の電極膜52上における個別電極33、第1の圧電体薄膜54及び第2の圧電体薄膜55からなる積層膜の周囲には、厚みが上記積層膜と同じであるポリイミド樹脂からなる電気絶縁有機膜46が設けられている。この電気絶縁有機膜46上には、個別電極33と接続された、リード線形状の厚み100nmの金薄膜からなる引き出し電極膜47が設けられている。個別電極33と第1及び第2の圧電体薄膜54、55からなる圧電体積層膜と第1の電極膜52とが圧電体

素子を構成している。この圧電体素子は実施形態1の圧電体素子20と同様のものがあり、これにより、高特性のアクチュエータ部Bが得られる。

[0249] 以下、アクチュエータ部Bの製造方法について説明する。

[0250] 図12及び図13は、アクチュエータ部Bの製造方法を示す工程図である。まず、縦20mm、横20mm、厚み0.3mmのシリコン基板51(圧力室基板)上に振動体層45を形成して、その後、振動体層45上に、実施形態1の実施例5と同様に、第1の電極膜52、第1の圧電体薄膜54、第2の圧電体薄膜55及び第2の電極膜44を順に積層した。これにより、図12(a)に示す構造体56が得られた。

[0251] 次に、図12(b)に示すように、フォトリソ樹脂膜59を用いて、第2の電極膜44、第1の圧電体薄膜54及び第2の圧電体薄膜55からなる積層膜が短軸180 μ m、長軸380 μ mの楕円形状パターンになるように、非エッチング部分を正確にパターンニングした。

[0252] 次に、Arガスを用いたドライエッチングと弱フッ酸のウェットエッチングとを用いて、エッチング処理を行った。これにより、図12(c)に示す、フォトリソパターンに加工されて個別化された個別電極33、第2の圧電体薄膜43及び第1の圧電体薄膜42からなる積層膜を持つアクチュエータ構造体が得られた。その後、図12(d)に示すように、フォトリソ樹脂膜59をレジスト剥離液で処理して除去した。それから、図13(a)に示すように、第1の電極膜52上に電気絶縁有機膜46を印刷法で形成した。

[0253] 次に、図13(b)に示すように、プラズマ反応エッチング装置を使用して、シリコン基板51の一部をSF₆ガスを用いたドライエッチングで除去して圧力室32を形成した。

[0254] 次に、図13(c)に示すように、電気絶縁有機膜46上に引き出し電極膜47をDCスパッタ法で形成した。これにより、図11に示すアクチュエータ部Bが得られた。

[0255] 本実施例に示す製造方法で、インク吐出素子202を30個作製した。これらのインク吐出素子202の2つの電極膜33、52間に、周波数200Hzの、0V〜60Vのサイン波形電圧を印加し、上述の駆動状況の検査を行った。10億回駆動後も、全てのインク吐出素子202に故障は発生していなかった。

[0256] これらのインク吐出素子202を10個用いて、図6に示すインクジェットヘッド201を作製した。このインクジェットヘッド201によれば、実施例6と同様の作用効果が得ら

れる。

[0257] (実施形態3)

本実施形態は、本発明の実施形態2のインクジェットヘッドを備えたインクジェット式記録装置である。以下、このインクジェット式記録装置について説明する。

[0258] 図14は、本発明の実施形態3のインクジェット式記録装置の概略斜視図である。図14に示すように、インクジェット式記録装置81は、第1及び第2の圧電体薄膜42、43の圧電効果を利用して記録を行う実施形態2のインクジェットヘッド201を備えており、インクジェットヘッド201から吐出したインク滴を紙等の記録媒体82に着弾させることにより記録媒体82に記録を行う。インクジェットヘッド201は、主走査方向(図14のX方向)に沿って配置されたキャリッジ軸83(相対移動機構)に摺動可能に取り付けられたキャリッジ84(相対移動機構)に搭載されている。そして、キャリッジ84がキャリッジ軸83に沿って往復動することで、インクジェットヘッド201は主走査方向Xに往復動する。インクジェット式記録装置81は、記録媒体82を主走査方向Xと略垂直な副走査方向Yに移動させる複数のローラ85(相対移動機構)を備えている。そして、インクジェット式記録装置81では、キャリッジ軸83等によりインクジェットヘッド201を主走査方向Xに往復動させているときに、圧力室32内のインクをノズル孔38から記録媒体82に吐出させて記録を行う。

[0259] 以上により、本実施形態によれば、各インク吐出素子202間のインク液の吐出のばらつきを容易にコントロールできる実施形態2のインクジェットヘッド201を用いてインクジェット式記録装置81を作製しているため、記録媒体82への記録のばらつきを小さくでき、そのため、信頼性の高いインクジェット式記録装置81を実現できる。

[0260] (実施形態4)

本実施形態は、本発明の実施形態1の圧電体素子を備えた角速度センサである。以下、この角速度センサについて説明する。

[0261] 図15及び図16は、本発明の実施形態4の角速度センサ400の模式図及び断面図である。この角速度センサ400は、音叉型のものであって、車両に搭載されるナビゲーション装置等に好適に用いられるものである。

[0262] 角速度センサ400は、厚み0.3mmのシリコンウエハからなる基板500を備えてい

る。この基板500は、固定部500aと、その固定部500aから所定方向(検出する角速度の回転中心軸が延びる方向。本実施形態では図15のY方向)に延びる一对の振動部500b, 500bとを有している。これら固定部500a及び一对の振動部500b, 500bは、基板500の厚み方向(図15のZ方向)から見て音叉状をなしており、一对の振動部500b, 500bは音叉のアーム部に相当していて、振動部500bの幅方向に並んだ状態で互いに平行に延びている。尚、基板500は、ガラス基板、金属基板、セラミックス基板等でもよい。

[0263] 基板500の各振動部500b及び固定部500aの振動部500b側の部分の上には、第1の電極膜502、第1の圧電体薄膜504、第2の圧電体薄膜505及び第2の電極膜506が順に積層されている。第1の電極膜502と第1及び第2の圧電体薄膜504, 505からなる圧電体積層膜と第2の電極膜506とが圧電体素子を構成している。この圧電体素子は実施形態1の圧電体素子20と同様のものである。すなわち、第1の電極膜502、第1の圧電体薄膜504、第2の圧電体薄膜505及び第2の電極膜506は、実施形態1の第1の電極膜2、第1の圧電体薄膜4、第2の圧電体薄膜5及び第2の電極膜6とそれぞれ同様のものである。

[0264] 第2の電極膜506は、各振動部500b上において、振動部500bをその幅方向(図15のX方向)に振動させるための2つの駆動電極507, 507と、振動部500bの厚み方向(図15のZ方向)の変形(たわみ)を検出するための1つの検出電極508とにパターン化されている。

[0265] 2つの駆動電極507, 507は、振動部500bの幅方向(X方向)両端部上において、振動部500bの長さ方向(図15のY方向)全体に亘って設けられている。各駆動電極507の固定部500a側の端部は、固定部500a上に位置して接続端子507aを構成している。尚、各振動部500bの幅方向一端部上に1つの駆動電極507だけ設けてもよい。

[0266] 一方、検出電極508は、振動部500bの幅方向中央部上において、振動部500bの長さ方向全体に亘って設けられている。検出電極508の固定部500a側の端部は、駆動電極507と同様に、固定部500a上に位置して接続端子508aを構成している。尚、各振動部500b上に複数の検出電極508を設けてもよい。

WO 2005/086248

50

PCT/JP2005/002739

- [0267] 第1の電極膜502は、固定部500a上における一对の振動部500b、500b間の中央位置において、振動部500bとは反対側に突出している接続端子502aを有している。
- [0268] ところで、各振動部500b上における第1の電極膜502と2つの駆動電極507、507との間には、振動部500bがその幅方向に振動するように、振動部500bの固有振動と共振する周波数の電圧が印加されるようになっている。すなわち、第1の電極膜502にはグランド電圧が印加される一方、2つの駆動電極507、507には正負が互いに逆の電圧が印加され、これにより、各振動部500bの幅方向一端部側が伸長するときには、振動部500bの他端部側が収縮して、振動部500bがその他端部側に変形する一方、各振動部500bの幅方向一端部側が収縮するときには、振動部500bの他端部側が伸長して、振動部500bがその一端部側に変形する。この動作を交互に繰り返すことで、振動部500bがその幅方向に振動する。尚、各振動部500b上における2つの駆動電極507、507のいずれか一方にだけ電圧を印加しても、振動部500bをその幅方向に振動させることは可能である。そして、一对の振動部500b、500bは、各振動部500bの幅方向において互いに反対向きに変形し、一对の振動部500b、500b間の中央に位置し振動部500bの長さ方向に延びる中央線Lに対して対称に振動するようになっている。
- [0269] 角速度センサ400では、一对の振動部500b、500bをその幅方向(X方向)に中央線Lに対して対称に振動させているときに、その中央線L回りに角速度 ω が加わると、2つの振動部500b、500bは、コリオリ力によってその厚み方向(Z方向)にたわんで変形する(一对の振動部500b、500bは互いに反対向きに同じ量だけたわむ)。これにより、圧電体積層膜にもたわみが発生して、第1の電極膜502と検出電極508との間には、コリオリ力の大きさに応じた電圧が発生する。この電圧の大きさ(コリオリ力)から角速度 ω を検出できる。すなわち、コリオリ力 F_c は、各振動部500bの幅方向の速度を v 、各振動部500bの質量を m とすると、
$$F_c = 2mv\omega$$
となるので、コリオリ力 F_c から角速度 ω が分かることになる。
- [0270] 以下、図17及び図18を参照しながら角速度センサ400の製造方法について説明

する。まず、図17(a)に示すように、厚み0.3mm、直径4インチのシリコンウエハ(図18も参照)からなる基板500を用意し、図17(b)に示すように、基板500上に厚み100nmのイリジウム(Ir)薄膜からなる第1の電極膜502をスパッタ法で形成した。この第1の電極膜502は、スパッタ装置を使用して、基板500を400℃に加熱し、Irターゲットを用い、1Paのアルゴンガス中で、200Wの高周波電力で10分間成膜することで得られる。

[0271] 次に、図17(c)に示すように、第1の電極膜502上に第1の圧電体薄膜504をスパッタ法で形成して、その後、図17(d)に示すように、第1の圧電体薄膜504上に第2の圧電体薄膜505をスパッタ法で連続して形成して圧電体積層膜を形成した。この第1の圧電体薄膜504は、厚み100nmの(111)優先配向のPZT薄膜からなり、第2の圧電体薄膜505は、厚み2900nmの(111)配向のPZT薄膜からなる。圧電体積層膜の成膜は、まず、PbOを約20モル%過剰に加えて調合した化学量論組成のPZTの6インチ径の焼結体ターゲット(組成モル比Pb:Zr:Ti=1.20:0.53:0.47)をターゲットとして用い、表面に第1の電極膜502が形成されたシリコン基板500を予め580℃の温度に加熱保持し、スパッタガスとしてアルゴンと酸素の混合ガスを用い、そのガス圧力を0.2Paにし、その混合比をアルゴン:酸素=38:2にし、その流量を毎分40mlにし、プラズマ発生電力を3kWにし、それらの条件下で第1の圧電体薄膜504を50秒間成膜し、その後、成膜を停止し、直ちにスパッタガスの混合比をアルゴン:酸素=79:1に変え、その他の条件は変えずに、第2の圧電体薄膜505を2500秒間成膜することで行った。この圧電体積層膜を形成する工程は、圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含む。

[0272] 次に、図17(e)に示すように、第2の圧電体薄膜505上に厚み100nmの第2の電極膜506をスパッタ法で形成した。この第2の電極膜506は、室温下で、Ptターゲットを用い、1Paのアルゴンガス中で、200Wの高周波電力で10分間成膜することで得られる。

[0273] 次に、図17(f)及び図18に示すように、第2の電極膜506をパターンニングして駆動電極507、507及び検出電極508を形成した。すなわち、第2の電極膜506上に感光樹脂を塗布し、この感光樹脂に駆動電極507、507及び検出電極508のパターン

を露光し、その後、露光していない部分の感光樹脂を除去し、この感光樹脂を除去した部分の第2の電極膜506をエッチングで除去し、それから、駆動電極507、507及び検出電極508上の感光樹脂を除去した。

[0274] 次に、第2の圧電体薄膜505、第1の圧電体薄膜504及び第1の電極膜502をパターンニングするとともに、基板500をパターンニングして固定部500a及び振動部500b、500bを形成した。その後、基板500を図15に示す音叉形状に加工した。これにより、角速度センサ400が得られる。

[0275] 以下、本実施形態の角速度センサ400と比較するため、図19を参照しながら従来の角速度センサ401について説明する。

[0276] 従来の角速度センサ401は、厚み0.3mmの水晶からなる圧電体600を備え、この圧電体600は、本実施形態の角速度センサ400の基板500と同様に、固定部600aと、その固定部600aから所定方向(図19のY方向)に互いに平行に延びる一対の振動部600b、600bとを有している。そして、各振動部600bの厚み方向(図19のZ方向)両面には、振動部600bをその幅方向(図19のX方向)に振動させるための1つの駆動電極603がそれぞれ設けられ、各振動部600bの両側面には、振動部600bの厚み方向の変形を検出するための1つの検出電極607がそれぞれ設けられている。

[0277] 従来の角速度センサ401では、各振動部600bにおける2つの駆動電極603、603間に、振動部600bの固有振動と共振する周波数の電圧を印加して、本実施形態の角速度センサ400と同様に、一対の振動部600b、600bを、その幅方向(X方向)に、かつ、一対の振動部600b、600b間の中央に位置する中央線Lに対して対称に振動させる。このとき、その中央線L回りに角速度 ω が加わると、一対の振動部600b、600bは、コリオリ力によってその厚み方向(Z方向)にたわんで変形し、各振動部600bにおける2つの検出電極607、607間には、コリオリ力の大きさに応じた電圧が発生し、この電圧の大きさ(コリオリ力)から角速度 ω を検出できる。

[0278] 従来の角速度センサ401では、水晶からなる圧電体600を用いているので、その圧電定数は -3pC/N と相当低く、しかも、固定部600a及び振動部600b、600bは機械加工で形成するため、小型化が困難であり、寸法精度が低いという問題があった。

WO 2005/086248

53

PCT/JP2005/002739

- [0279] これに対し、本実施形態の角速度センサ400では、角速度を検出する部分(振動部500b)が、実施形態1の圧電体素子20と同様の圧電体素子からなるので、圧電定数を、従来の角速度センサ401に対して40倍程度大きくでき、相当小型化できる。また、薄膜形成技術を用いて微細加工を行うことができ、寸法精度を格段に向上させることができる。さらに、工業的に量産しても、特性の再現性が良好で、ばらつきが少なく、耐電圧及び信頼性の角速度センサ400が得られる。
- [0280] 尚、本実施形態では、基板500に一对の振動部500b、500bを1組だけ設けているが、一对の振動部500b、500bを複数組設けて、様々な方向に延びる複数軸回りの角速度を検出するようにしてもよい。
- [0281] また、本実施形態では、基板500の各振動部500b及び固定部500aの振動部500b側の部分の上に、第1の電極膜502、第1の圧電体薄膜504、第2の圧電体薄膜505及び第2の電極膜506を順に積層したが、各振動部500b上にのみ積層してもよい。
- [0282] (実施形態5)
- 図20は、本発明の実施形態5の圧電体素子20の斜視図である。図20に示すように、圧電体素子20は、長さ15.0mm、厚み0.40mm、幅3.0mmの短冊平板形状の基板1と、その基板1上に配置された積層体11とを備えている。この基板1は、積層体11の圧電効果による伸縮を阻害する効果を持つ振動板の役割を有している。圧電体素子20は、幅が3.0mmである。圧電体素子20は、幅3.0mm、長さ3.0mmの一端部(図20では左端部)が、厚み1.0mmのステンレス支持基板7(幅3.0mm、奥行10.0mm)にエポキシ系接着剤8で固定され、これにより、圧電体素子20が片持ち梁を構成する。
- [0283] 基板1上には第1の電極膜2が設けられている。第1の電極膜2の一端部(図20では左端部)以外の残りの部分の上(つまり、第1の電極膜2における幅3.0mm、長さ12.0mmの部分)に、(111)優先結晶配向のペロブスカイト型結晶構造のチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛(以下、PLZT)系酸化物薄膜からなる配向制御膜3が設けられている。この配向制御膜3上には、その配向制御膜3と同じ大きさの、(111)優先結晶配向のペロブスカイト型結晶構造のPZT系酸化物薄膜からなる圧電体積層膜1

0が設けられている。この圧電体積層膜10は、第1の圧電体薄膜4と、その第1の圧電体薄膜4上に設けられた第2の圧電体薄膜5とによって構成されている。圧電体積層膜10は、配向制御膜3により結晶配向性を制御される。圧電体積層膜10上には、厚み250nmの第2の電極膜6が設けられている。第1及び第2の電極膜2, 6には、厚み0.1mmの金製のリード線9a, 9bがそれぞれ接続されている。尚、図20に示すように、積層体11は、第1の電極膜2、配向制御膜3、圧電体積層膜10及び第2の電極膜6によって構成されている。

- [0284] 以下、本実施形態の特徴について説明する。
- [0285] 配向制御膜3は、立方晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなる。圧電体積層膜10は、菱面体晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなる。第1及び第2の圧電体薄膜4, 5は、互いに連続して繋がった柱状粒子の集合体である(図22参照)。第2の圧電体薄膜5の柱状粒子の平均断面径は、第1の圧電体薄膜4の柱状粒子の平均断面径よりも大きい。第2の圧電体薄膜5の柱状粒子の平均断面径に対する圧電体積層膜10の厚みの比は、20以上60以下である。
- [0286] 第1の圧電体薄膜4の柱状粒子は、平均断面径が40nm以上70nm以下であり、長さが5nm以上100nm以下であることが好ましい。第2の圧電体薄膜5の柱状粒子は、平均断面径が60nm以上200nm以下であり、長さが2500nm以上5000nm以下であることが好ましい。
- [0287] 第1及び第2の圧電体薄膜4, 5はペロブスカイト型のチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、第1の圧電体薄膜4の(111)結晶配向率は50%以上80%以下であり、第2の圧電体薄膜5の(111)結晶配向率は95%以上100%以下であることが好ましい。
- [0288] 圧電体積層膜10の化学組成比は $[Pb]:[Zr]:[Ti]=(1+a):b:(1-b)$ で表され、第1及び第2の圧電体薄膜4, 5のb値は0.40以上0.60以下の同じ値であり、第1の圧電体薄膜4のPb含有量は第2の圧電体薄膜5のPb含有量よりも多く、第1の圧電体薄膜4のa値は0.05以上0.15以下であり、第2の圧電体薄膜5のa値は0以上0.10以下であることが好ましい。または、圧電体積層膜10はチタン酸ジルコン酸鉛

WO 2005/086248

55

PCT/JP2005/002739

にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が0を越え10モル%以下であることが好ましい。

[0289] 配向制御膜3はペロブスカイト型のチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、配向制御膜の(111)結晶配向率は50%以上であることが好ましい。

[0290] 配向制御膜3の化学組成比は $[Pb]:[La]:[Zr]:[Ti]=x \times (1-z):z:y:(1-y)$ で表され、x値は1.0以上1.20以下であり、y値は0以上0.20以下の値であり、z値は0を越え0.30以下であることが好ましい。または、配向制御膜3はチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が0を越え10モル%以下であることが好ましい。

[0291] 第1の電極膜はPt、Ir、Pd若しくはRuからなる貴金属又は該貴金属を含む合金からなっていて、平均断面径が20nm以上30nm以下の柱状粒子の集合体であることが好ましい。

[0292] ところで、第1及び第2の電極膜2、6の間にリード線9a、9bを介して電圧を印加すると、実施形態1と同様に、圧電体積層膜10は図20のX方向に伸び、圧電体素子20の先端(図20では右端)は、Z方向のマイナス側(図20では下側)に変位する。

[0293] 以下、図21を参照しながら圧電体素子20の製造方法について説明する。

[0294] 図21は、圧電体素子20の製造方法を示す工程図である。まず、図21(a)に示すように、縦20mm、横20mm、厚み0.30mmの基板101上に、幅5.0mm、長さ18.0mmの長方形の開口が形成された厚み0.2mmのステンレス製マスクを用いて、第1の電極膜102をRFマグネトロンスパッタ法で形成した。

[0295] 次に、幅5.0mm、長さ12.0mmの長方形の開口が形成された厚み0.2mmのステンレス製マスクを用いて、第1の電極膜102上に配向制御膜103をRFマグネトロンスパッタ法で正確に形成した。この配向制御膜103を形成する工程は、配向制御膜103を(111)面に優先配向させる工程を含む。

[0296] 次に、幅5.0mm、長さ12.0mmの長方形の開口が形成された厚み0.2mmのステンレス製マスクを用いて、配向制御膜103上に圧電体積層膜110をRFマグネトロンスパッタ法で正確に形成した。この圧電体積層膜110は、PZT系酸化物の焼結体

ターゲットを用いて、まず、配向制御膜103上に第1の圧電体薄膜104をRFマグネトロンスパッタ法で形成し、それから、同じターゲットを用いて、成膜条件だけを変えて、第1の圧電体薄膜104上に第2の圧電体薄膜105を同じRFマグネトロンスパッタ法で連続して形成することで作製した。圧電体積層膜110は、図22に示す圧電体積層膜の膜構造の模式図と同じ構造を持つものである。この圧電体積層膜110を形成する工程は、配向制御膜103により圧電体積層膜110を(111)面に優先配向させる工程を含む。

[0297] 次に、上述と同じステンレス製マスクを用いて、上述と同様に、圧電体積層膜110上に第2の電極膜106をRFスパッタ法で正確に形成した。これにより、図21(b)に示すように、基板101と積層体111とを備えた構造体121が得られた。

[0298] 次に、図21(c)に示すように、構造体121を、幅3.0mm、長さ15.0mmの短冊形状になり、かつ、第1の電極膜の一端部(図21(c)では左端部)がむき出しになるように、ダイシングソーで正確に切断した。これにより、図20に示す基板1、第1の電極膜2、配向制御膜3、第1の圧電体薄膜4、第2の圧電体薄膜5及び第2の電極膜6からなる圧電体素子構造体部品22が得られた。その後、図21(d)に示すように、基板1の一端部(図21(d)では左端部)をステンレス支持基板7にエポキシ系接着剤8で接合した。

[0299] 次に、図21(e)に示すように、第1の電極膜2の一端部(図21(e)では左端部)にリード線9aを銀ペーストの導電性接着剤で接続し、第2の電極膜6の一端部(図21(e)では左端部)にリード線9bをワイヤボンディングで接続した。これにより、図20に示す圧電体素子20が得られた。

[0300] 以下、本発明のより具体的な実施形態について説明する。

[0301] (実施例8)

基板としてシリコンを用いた。第1の電極膜として、厚み100nmのイリジウム(Ir)薄膜を用いた。このイリジウム薄膜は、3元RFマグネトロンスパッタ装置において、基板を予め400℃の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス(ガス体積比Ar:O₂ = 15:1)を用い、トータルガス圧力を0.25Paに保持し、第1ターゲットとして4インチ径のイリジウムターゲットを用い、200Wの高周波電力を印加

WO 2005/086248

57

PCT/JP2005/002739

して960秒間スパッタリングすることで膜形成した。

- [0302] 配向制御膜として、厚み40nmの(111)優先配向のチタン酸ランタン酸鉛(以下、PLT)薄膜を用いた。このPLT薄膜は、同じ3元RFマグネトロンスパッタ装置において、表面に第1の電極膜が形成された基板を予め550℃の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス(ガス体積比 $\text{Ar}:\text{O}_2=25:1$)を用い、トータルガス圧力を0.5Paに保持し、PbOを約20モル%過剰に加えて調合した化学量論組成のPLTの4インチ径の焼結体ターゲット(組成モル比 $\text{Pb}:\text{La}:\text{Ti}=1.10:0.10:1.0$)を第2ターゲットとして用い、250Wの高周波電力を印加して3000秒間スパッタリングすることで膜形成した。
- [0303] 圧電体積層膜を、厚み50nmの(111)優先配向のPZT薄膜からなる第1の圧電体薄膜と、厚み3500nmの(111)配向のPZT薄膜からなる第2の圧電体薄膜とによって構成した。すなわち、圧電体積層膜の全体の膜厚を3550nmとした。
- [0304] 第1及び第2の圧電体薄膜を、RFマグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。ターゲットとして、PbOを約20モル%過剰に加えて調合した化学量論組成のPZTの6インチ径の焼結体ターゲット(組成モル比 $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}=1.20:0.53:0.47$)を用いた。成膜条件は以下に示すとおりである。すなわち、まず、上記PZTターゲットを取り付けた成膜室の中で、表面に第1の電極膜及び配向制御膜が形成された基板を予め580℃の温度に加熱保持し、スパッタガスにアルゴンと酸素の混合ガスを用い、そのガス圧力を0.2Paにし、その混合比をアルゴン:酸素=38:2にし、その流量を毎分40mlにし、プラズマ発生電力を3kWにし、それらの条件下で第1の圧電体薄膜を50秒間成膜した。その後、成膜を停止し、直ちにスパッタガスの混合比をアルゴン:酸素=79:1に変え、その他の条件は変えずに、第2の圧電体薄膜を2900秒間成膜した。
- [0305] 第2の電極膜として白金(Pt)薄膜を用いた。この白金薄膜は、第2の圧電体薄膜上にRFスパッタ法で成膜した。
- [0306] 尚、図21(b)に示す配向制御膜及び第1の圧電体薄膜の膜厚、(111)配向性、組成及び断面構造を正確に求めるため、配向制御膜及び第1の圧電体薄膜を形成した後に成膜を打ち切った積層膜も同時に作製した。この試料について、その表面

に対して走査型電子顕微鏡による観察とX線回折による解析とX線マイクロアナライザーによる組成分析を行った後、その試料を破壊し、その破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。

[0307] また、図21(b)に示す第2の圧電体薄膜の膜厚、(111)配向性、組成及び断面構造を正確に求めるため、第2の圧電体薄膜を形成した後に成膜を打ち切った積層膜も同時に作製した。この試料についても、上述と同様に、その表面に対して走査型電子顕微鏡観察とX線回折による解析とX線マイクロアナライザーによる組成分析を行った後、その試料を破壊し、その破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。

[0308] また、図21(b)に示す構造体を試料として用いて、オージェ分光分析により、圧電体積層膜の表面から深さ方向への組成分析を行った。さらに、圧電体積層膜の破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。圧電体積層膜の破断面を拡大して示す電子顕微鏡写真を図23(a)に示し、図23(a)の部分拡大図を図23(b)に示す。

[0309] 上記各分析と上記観察の結果、イリジウム電極は平均断面径が20nmの柱状粒子の集合体であった。配向制御膜と第1及び第2の圧電体薄膜とは、互いに連続して繋がった柱状構造の粒子の集合体として存在していた。配向制御膜は、膜厚が40nmであった。第1の圧電体薄膜は、膜厚が50nmであり、柱状粒子の平均断面径が40nmであった。第2の圧電体薄膜は、膜厚が3500nmであり、柱状粒子の平均断面径が160nmであった。第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する圧電体積層膜の厚みの比は、22.2であった。

[0310] X線回折法で解析した結果、配向制御膜と第1及び第2の圧電体薄膜とは、全てペロブスカイト型結晶構造であった。配向制御膜の形成面の(111)結晶配向性は50%であった。第1の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向性は70%であった。第2の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向率は98%であった。ここで、X線回折法による回折パターンの各結晶面の反射強度から求めたPLT系配向制御膜及びPZT系圧電体薄膜の(111)結晶配向率は、格子間距離4.2オングストロームから1.5オングストロームのX線回折範囲において薄膜に帰属する全ピーク強度の合計に対する(111)ピーク強度の百分率と定義した。つまり、結晶配向率は、PLT薄膜、PLZT薄膜、PZT薄膜のX線回折パターンの(001)、(100)、(010)、(110)、(011)、(10

1)、(111)などの各結晶面のピーク強度の合計に対する(111)に属するピーク強度の割合の百分率である。

[0311] X線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、配向制御膜の組成は、 $\text{Pb}:\text{La}:\text{Ti}=1.05:0.10:0.98$ であり、第1及び第2の圧電体薄膜の組成はそれぞれ $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}=1.15:0.53:0.47$ 及び $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}=1.10:0.53:0.47$ であった。つまり、第1及び第2の圧電体薄膜は、(111)軸が基板表面と垂直な方向に優先配向して成長したペロブスカイト型結晶構造のPZT膜であり、Zr及びTiの組成は、第1及び第2の圧電体薄膜で変わらず、Pb組成は、第1の圧電体薄膜の方が第2の圧電体薄膜よりも多かった。言い換えると、第1及び第2圧電体薄膜は、結晶成長方向が圧電体積層膜の厚み方向一方側から他方側に向いている柱状粒子の集合体であった。

[0312] また、圧電体素子20の第1及び第2の電極膜2, 6の間にリード線9a, 9bを介して0V〜80Vの三角波電圧を印加し、レーザードップラ振動変位測定装置を用いて、圧電体素子20の先端のZ方向の上下運動の変位量を測定した。図24は、周波数2 kHzの電圧を印加した場合における圧電体素子20の先端のZ方向の上下運動の変位量を示す図である。図24に示すように、0V〜80Vの電圧を印加した場合、圧電体素子20の先端は最大 $38.0\mu\text{m}$ 変位した。この三角波電圧による往復駆動を行い、1億回(駆動時間13.9時間)及び10億回(駆動時間138.9時間)駆動後に、圧電体素子20の駆動状況を検査するとともに、その外観を光学顕微鏡で観察した。10億回駆動後も、最大変位量は $38.0\mu\text{m}$ であり、圧電体素子20に膜はがれやクラックは発生していなかった。

[0313] (実施例9)

基板に耐高温パイレックス(登録商標)ガラスを用い、第1の電極膜に厚み150nmの白金(Pt)薄膜を用いた。この白金薄膜は、3元RFマグネトロンスパッタ装置において、基板を予め 400°C の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス(ガス体積比 $\text{Ar}:\text{O}_2=15:1$)を用い、トータルガス圧力を 0.25Pa に保持し、第1ターゲットとして白金ターゲットを用い、200Wの高周波電力を印加して1080秒間スパッタリングすることで膜形成した。

- [0314] 配向制御膜として、厚み50nmの(111)優先配向のPLZT薄膜を用いた。このPLZT薄膜は、同じ3元RFマグネトロンスパッタ装置において、表面に第1の電極膜が形成された基板を予め550℃の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス(ガス体積比 $\text{Ar}:\text{O}_2=25:0.5$)を用い、トータルガス圧力を1.0 Paに保持し、PbOを約20モル%過剰に加えて調合した化学量論組成のPLZTの4インチ径の焼結体ターゲット(組成モル比 $\text{Pb}:\text{La}:\text{Zr}:\text{Ti}=1.15:0.05:0.10:0.90$)を第2ターゲットとして用い、250Wの高周波電力を印加して3600秒間スパッタリングすることで膜形成した。
- [0315] 圧電体積層膜を、厚み100nmの(111)優先配向のPZT薄膜からなる第1の圧電体薄膜と、厚み5000nmの(111)配向のPZT薄膜からなる第2の圧電体薄膜とによって構成した。すなわち、圧電体積層膜の膜厚を5100nmとした。
- [0316] 実施例8と同様に、第1及び第2の圧電体薄膜を、RFマグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。ターゲットとして、PbOを約10モル%過剰に加えて調合した化学量論組成のPZTの6インチ径の焼結体ターゲット(組成モル比 $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}=1.10:0.50:0.50$)を用いた。成膜条件は以下に示すとおりである。すなわち、まず、上記PZTターゲットを取り付けた成膜室の中で、表面に第1の電極膜及び配向制御膜が形成された基板を予め550℃の温度に加熱保持し、スパッタガスにアルゴンと酸素の混合ガスを用い、そのガス圧力を0.2Paにし、その混合比をアルゴン:酸素=79:1にし、その流量を毎分40mlにし、プラズマ発生電力を2kWにし、それらの条件で第1の圧電体薄膜を60秒間成膜した。その後、成膜を停止し、基板加熱を590℃にし、プラズマ発生電力を3kWにし、その他の条件は変えずに、第2の圧電体薄膜を3800秒間成膜した。
- [0317] 実施例8と同様の各分析と観察の結果、白金電極は平均断面径が30nmの柱状粒子の集合体であった。配向制御膜と第1及び第2の圧電体薄膜とは、互いに連続して繋がった柱状構造の粒子の集合体として存在していた。配向制御膜は、膜厚が50nmであった。第1の圧電体薄膜は、膜厚が100nmであり、柱状粒子の平均断面径が40nmであった。第2の圧電体薄膜は、膜厚が5000nmであり、柱状粒子の平均断面径が85nmであった。第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する圧

WO 2005/086248

61

PCT/JP2005/002739

電体積層膜の厚みの比は、60.0であった。

- [0318] X線回折法で解析した結果、配向制御膜と第1及び第2の圧電体薄膜とは、全てペロブスカイト型結晶構造であった。配向制御膜の形成面の(111)結晶配向性は60%であった。第1の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向性は70%であった。第2の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向率は95%であった。
- [0319] X線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、配向制御膜の組成は、 $\text{Pb}:\text{La}:\text{Zr}:\text{Ti}=1.08:0.05:0.12:0.88$ であり、第1及び第2の圧電体薄膜の組成はそれぞれ $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}=1.15:0.51:0.49$ 及び $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}=1.00:0.51:0.49$ であった。つまり、実施例8と同様に、第1及び第2の圧電体薄膜は、(111)軸が基板表面と垂直な方向に優先配向して成長したペロブスカイト型結晶構造のPZT膜であり、Zr及びTiの組成は、第1及び第2の圧電体薄膜で変わらず、Pb組成は、第1の圧電体薄膜の方が第2の圧電体薄膜よりも多かった。
- [0320] 本実施例の圧電体素子20に、実施例8と同様に、周波数2kHz、0V〜80Vの三角波電圧を印加し、圧電体素子20の先端のZ方向の上下運動の変位量を測定した。圧電体素子20の先端は最大35.2 μm 変位し、10億回駆動後も、最大変位量は変わらず、圧電体素子20に膜はがれやクラックは発生していなかった。
- [0321] (実施例10)
- 基板に鏡面加工した耐熱性ステンレス板を用い、第1の電極膜に、チタン(Ti)を含む、厚み110nmのイリジウム(Ir)からなる合金薄膜を用いた。この合金薄膜は、3元RFマグネトロンスパッタ装置において、基板を予め400℃の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス(ガス体積比 $\text{Ar}:\text{O}_2=16:1$)を用い、トータルガス圧力を0.25Paに保持し、第1ターゲットとしてイリジウムターゲットを用い、第2ターゲットとしてチタンターゲットを用い、それぞれに200W及び60Wの高周波電力を印加して960秒間スパッタリングすることで膜形成した。尚、イリジウムにチタンを入れる目的は、基板との密着性を向上させるためであり、チタンを入れなくても、圧電体素子の特性に影響は及ばない。
- [0322] 配向制御膜として、厚み20nmの(111)優先配向のPLT薄膜を用いた。このPLT薄膜は、同じ3元RFマグネトロンスパッタ装置において、表面に第1の電極膜が形成

された基板を予め600℃の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス(ガス体積比 $\text{Ar}:\text{O}_2=25:0.2$)を用い、トータルガス圧力を1.0Paに保持し、PbOを約10モル%過剰に加えて調合した化学量論組成のPLTの4インチ径の焼結体ターゲット(組成モル比 $\text{Pb}:\text{La}:\text{Ti}=0.90:0.20:1.0$)を第3ターゲットとして用い、250Wの高周波電力を印加して1200秒間スパッタリングすることで膜形成した。

- [0323] 圧電体積層膜を、厚み100nmの(111)優先配向のMg10モル%添加のPZT薄膜からなる第1の圧電体薄膜と、厚み3900nmの(111)配向の(PZT+Mg)薄膜からなる第2の圧電体薄膜とによって構成した。すなわち、圧電体積層膜の膜厚を4000nmとした。
- [0324] 実施例8と同様に、第1及び第2の圧電体薄膜を、RFマグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。ターゲットとして、PbOを約10モル%過剰に加えさらにMgを10モル%添加して調合した、化学量論組成のチタン酸ジルコン酸鉛(PZT+Mg)の6インチ径の焼結体ターゲット(組成モル比 $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}:\text{Mg}=1.10:0.60:0.40:0.10$)を用いた。成膜条件は以下に示すとおりである。すなわち、まず、上記PZTターゲットを取り付けた成膜室の中で、表面に第1の電極膜及び配向制御膜が形成された基板を予め570℃の温度に加熱保持し、スパッタガスにアルゴンと酸素の混合ガスを用い、そのガス圧力を0.2Paにし、その混合比をアルゴン:酸素=38:2にし、その流量を毎分40mlにし、プラズマ発生電力を3kWにし、それらの条件下で第1の圧電体薄膜を100秒間成膜した。その後、成膜を停止し、直ちにスパッタガスの混合比をアルゴン:酸素=79:1に変え、その他の条件は変えずに、第2の圧電体薄膜を2500秒間成膜した。
- [0325] 実施例8と同様の各分析と観察の結果、第1の電極膜は、1モル%のチタンを含むイリジウム薄膜からなり、平均断面径が20nmの柱状粒子の集合体であった。配向制御膜と第1及び第2の圧電体薄膜とは、互いに連続して繋がった柱状構造の粒子の集合体として存在していた。配向制御膜は、膜厚が20nmであった。第1の圧電体薄膜は、膜厚が100nmであり、柱状粒子の平均断面径が70nmであった。第2の圧電体薄膜は、膜厚が3900nmであり、柱状粒子の平均断面径が200nmであった。第2

の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する圧電体積層膜の厚みの比は、20.0であった。

[0326] X線回折法で解析した結果、配向制御膜と第1及び第2の圧電体薄膜とは、全てペロブスカイト型結晶構造であった。配向制御膜の形成面の(111)結晶配向性は70%であった。第1の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向性は80%であった。第2の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向率は100%であった。

[0327] X線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、配向制御膜の組成は、 $\text{Pb}:\text{La}:\text{Ti}=0.85:0.22:0.95$ であり、第1及び第2の圧電体薄膜の組成はそれぞれ $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}:\text{Mg}=1.05:0.60:0.40:0.09$ 及び $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}:\text{Mg}=1.00:0.60:0.40:0.10$ であった。つまり、実施例8と同様に、第1及び第2の圧電体薄膜は、(111)軸が基板表面と垂直な方向に優先配向して成長したペロブスカイト型結晶構造のPZT膜であり、Zr及びTiの組成は、第1及び第2の圧電体薄膜で変わらず、Pb組成は、第1の圧電体薄膜の方が第2の圧電体薄膜よりも多かった。

[0328] 本実施例の圧電体素子20に、実施例8と同様に、周波数2kHz、0V〜80Vの三角波電圧を印加し、圧電体素子20の先端のZ方向の上下運動の変位量を測定した。圧電体素子20の先端は最大38.3 μm 変位し、10億回駆動後も、最大変位量は変わらず、圧電体素子20に膜はがれやクラックは発生していなかった。

[0329] (実施例11)

基板に鏡面研磨したセラミック材料(アルミナ)を用い、第1の電極膜に、ニッケル(Ni)を含む、厚み120nmのルテニウム(Ru)からなる合金薄膜を用いた。この合金薄膜は、3元RFマグネトロンスパッタ装置において、基板を予め400℃の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス(ガス体積比 $\text{Ar}:\text{O}_2=16:1$)を用い、トータルガス圧力を0.25Paに保持し、第1ターゲットとしてルテニウムターゲットを用い、第2ターゲットとしてニッケルターゲットを用い、それぞれに200W及び60Wの高周波電力を印加して960秒間スパッタリングすることで膜形成した。尚、ルテニウムにニッケルを入れる目的は、基板との密着性を向上させるためであり、ニッケルを入れなくても、圧電体素子の特性に影響は及ばない。

[0330] 配向制御膜として、厚み60nmの(111)優先配向のPLZT薄膜を用いた。このPL

ZT薄膜は、同じ3元RFマグネトロンスパッタ装置において、表面に第1の電極膜が形成された基板を予め650℃の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス(ガス体積比 $\text{Ar}:\text{O}_2=25:1.0$)を用い、トータルガス圧力を0.5 Paに保持し、PbOを約20モル%過剰に加えて調合した化学量論組成のPLZTの4インチ径の焼結体ターゲット(組成モル比 $\text{Pb}:\text{La}:\text{Zr}:\text{Ti}=1.10:0.10:0.20:0.80$)を第3ターゲットとして用い、250Wの高周波電力を印加して3600秒間スパッタリングすることで膜形成した。

- [0331] 圧電体積層膜を、厚み5nmの(111)優先配向のMn5モル%添加のPZT薄膜からなる第1の圧電体薄膜と、厚み2500nmの(111)配向の(PZT+Mn)薄膜からなる第2の圧電体薄膜とによって構成した。すなわち、圧電体積層膜の膜厚を2505nmとした。
- [0332] 実施例8と同様に、第1及び第2の圧電体薄膜を、RFマグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。ターゲットとして、PbOを約20モル%過剰に加えさらにMnを5モル%添加して調合した、化学量論組成のPZTの6インチ径の焼結体ターゲット(組成モル比 $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}:\text{Mn}=1.20:0.40:0.60:0.05$)を用いた。成膜条件は以下に示すとおりである。すなわち、まず、上述の(PZT+Mn)のターゲットを取り付けた成膜室の中で、表面に第1の電極膜及び配向制御膜が形成された基板を予め550℃の温度に加熱保持し、スパッタガスにアルゴンと酸素の混合ガスを用い、そのガス圧力を0.2Paにし、その混合比をアルゴン:酸素=79:1にし、その流量を毎分40mlにし、プラズマ発生電力を2kWにし、それらの条件下で第1の圧電体薄膜を5秒間成膜した。その後、成膜を停止し、基板温度を580℃にし、プラズマ発生電力を3kWにし、その他の条件は変えずに、第2の圧電体薄膜を2000秒間成膜した。
- [0333] 実施例8と同様の各分析と観察の結果、第1の電極膜は、4モル%のニッケルを含むルテニウム薄膜からなり、平均断面径が25nmの柱状粒子の集合体であった。配向制御膜と第1及び第2の圧電体薄膜とは、互いに連続して繋がった柱状構造の粒子の集合体として存在していた。配向制御膜は、膜厚が60nmであった。第1の圧電体薄膜は、膜厚が5nmであり、柱状粒子の平均断面径が40nmであった。第2の圧電体薄膜は、膜厚が2500nmであり、粒状粒子の平均断面径が60nmであった。第

2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する圧電体積層膜の厚みの比は、4
1.7であった。

[0334] X線回折法で解析した結果、配向制御膜と第1及び第2の圧電体薄膜とは、全てペ
ロブスカイト型結晶構造であった。配向制御膜の形成面の(111)結晶配向性は75
%であった。第1の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向性は80%であった。第2
の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向率は99%であった。

[0335] X線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、配向制御膜の組成は
、 $\text{Pb}:\text{La}:\text{Zr}:\text{Ti}=1.05:0.10:0.22:0.78$ であり、第1及び第2の圧電体薄膜の
組成はそれぞれ $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}:\text{Mn}=1.10:0.40:0.60:0.05$ 及び $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}:\text{Mn}$
 $=1.05:0.40:0.60:0.05$ であった。つまり、実施例8と同様に、第1及び第2の
圧電体薄膜は、(111)軸が基板表面と垂直な方向に優先配向して成長したペロブス
カイト型結晶構造のPZT膜であり、Zr及びTiの組成は、第1及び第2の圧電体薄膜
で変わらず、Pb組成は、第1の圧電体薄膜の方が第2の圧電体薄膜よりも多かった。

[0336] 本実施例の圧電体素子20に、実施例8と同様に、周波数2kHz、0V〜80Vの三
角波電圧を印加し、圧電体素子20の先端のZ方向の上下運動の変位量を測定した
。圧電体素子20の先端は最大32.7 μm 変位し、10億回駆動後も、最大変位量は
変わらず、圧電体素子20に膜はがれやクラックは発生していなかった。

[0337] (実施例12)

基板にシリコンを用い、第1の電極膜に厚み120nmのパラジウム(Pd)薄膜を用い
た。このパラジウム薄膜は、3元RFマグネトロンスパッタ装置において、基板を予め5
00°Cの温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス(ガス
体積比 $\text{Ar}:\text{O}_2=16:1$)を用い、トータルガス圧力を0.25Paに保持し、第1ターゲット
としてパラジウムターゲットを用い、200Wの高周波電力を印加して960秒間スパッタ
リングすることで膜形成した。

[0338] 配向制御膜として、厚み40nmの(111)優先配向のPLT薄膜を用いた。このPLT
薄膜は、同じ3元RFマグネトロンスパッタ装置において、表面に第1の電極膜が形成
された基板を予め600°Cの温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸
素の混合ガス(ガス体積比 $\text{Ar}:\text{O}_2=25:0.2$)を用い、トータルガス圧力を1.0Paに

保持し、PbOを約20モル%過剰に加えて調合した化学量論組成のPLTの4インチ径の焼結体ターゲット(組成モル比Pb:La:Ti=0.90:0.30:1.0)を第2ターゲットとして用い、250Wの高周波電力を印加して2400秒間スパッタリングすることで膜形成した。

- [0339] 圧電体積層膜を、厚み80nmの(111)優先配向のPZT薄膜からなる第1の圧電体薄膜と、厚み4500nmの(111)配向のPZT薄膜からなる第2の圧電体薄膜とによって構成した。すなわち、圧電体積層膜の膜厚を4580nmとした。
- [0340] 実施例8と同様に、第1及び第2の圧電体薄膜を、RFマグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。ターゲットとして、PbOを約20モル%過剰に加えて調合した化学量論組成のPZTの6インチ径の焼結体ターゲット(組成モル比Pb:Zr:Ti=1.20:0.58:0.42)を用いた。成膜条件は以下に示すとおりである。すなわち、まず、上記PZTターゲットを取り付けた成膜室の中で、表面に第1の電極膜及び配向制御膜が形成された基板を予め580℃の温度に加熱保持し、スパッタガスにアルゴンと酸素の混合ガスを用い、そのガス圧力を0.2Paにし、そのガス圧力を0.2Paにし、その混合比をアルゴン:酸素=38:2にし、その流量を毎分40mlにし、プラズマ発生電力を3kWにし、それらの条件下で第1の圧電体薄膜を75秒間成膜した。その後、成膜を停止し、直ちにスパッタガスの混合比をアルゴン:酸素=79:1に変え、その他の条件は変えずに、第2の圧電体薄膜を3700秒間成膜した。
- [0341] 実施例8と同様の各分析と観察の結果、第1の電極膜は、平均断面径が20nmの柱状粒子の集合体であった。配向制御膜と第1及び第2の圧電体薄膜とは、互いに連続して繋がった柱状構造の粒子の集合体として存在していた。配向制御膜は、膜厚が40nmであった。第1の圧電体薄膜は、膜厚が80nmであり、柱状粒子の平均断面径が50nmであった。第2の圧電体薄膜は、膜厚が4500nmであり、柱状粒子の平均断面径が150nmであった。第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する圧電体積層膜の厚みの比は、30.5であった。
- [0342] X線回折法で解析した結果、配向制御膜と第1及び第2の圧電体薄膜とは、全てペロブスカイト型結晶構造であった。配向制御膜の形成面の(111)結晶配向性は55%であった。第1の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向性は70%であった。第2

WO 2005/086248

67

PCT/JP2005/002739

の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向率は98%であった。

- [0343] X線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、配向制御膜の組成は、 $\text{Pb}:\text{La}:\text{Ti}=0.82:0.28:0.98$ であり、第1及び第2の圧電体薄膜の組成はそれぞれ $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}=1.10:0.58:0.42$ 及び $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}=1.05:0.58:0.42$ であった。つまり、実施例8と同様に、第1及び第2の圧電体薄膜は、(111)軸が基板表面と垂直な方向に優先配向して成長したペロブスカイト型結晶構造のPZT膜であり、Zr及びTiの組成は、第1及び第2の圧電体薄膜で変わらず、Pb組成は、第1の圧電体薄膜の方が第2の圧電体薄膜よりも多かった。
- [0344] 本実施例の圧電体素子20に、実施例8と同様に、周波数2kHz、0V〜80Vの三角波電圧を印加し、圧電体素子20の先端のZ方向の上下運動の変位量を測定した。圧電体素子20の先端は最大 $31.5\mu\text{m}$ 変位し、10億回駆動後も、最大変位量は変わらず、圧電体素子20に膜はがれやクラックは発生していなかった。
- [0345] 尚、実施例8〜12では、圧電体積層膜として、PbとZrとTiの三元の酸化物や、それにMgやMnを添加したPZT薄膜を用いたが、Laを含むPZT膜(すなわちPLZT膜)や、NbやMgなどのイオンを含むPZT膜を用いてもよく、ペロブスカイト結晶構造の酸化物薄膜を用いれば、実施例8〜12と同様の圧電体積層膜が得られる。
- [0346] (比較例3)
- 実施例8〜12との比較のため、以下のような圧電体素子を作製した。
- [0347] 実施例8において、配向制御膜上に、圧電体積層膜の代わりに第2の圧電体薄膜のみを形成し、その他に関しては実施例8と全く同様に作製した。
- [0348] 本比較例の試料について、上述と同様に、その表面に対して走査型電子顕微鏡観察とX線回折による解析とX線マイクロアナライザーによる組成分析を行った後、その試料を破壊して、その破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。
- [0349] 上記各分析と上記観察の結果、本比較例の配向制御膜及び圧電体薄膜は、柱状構造の粒子の集合体として存在していた。圧電体薄膜は、膜厚が3500nmであり、柱状粒子の平均断面径が230nmであった。圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する圧電体薄膜の柱状粒子の長さの比は、15.2であった。
- [0350] X線回折法で解析した結果、本比較例の配向制御膜及び圧電体薄膜は共にペロ

プスカイト型結晶構造であった。配向制御膜の形成面の(111)結晶配向率は50%であった。圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向率は65%であった。

- [0351] X線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、本比較例の配向制御膜の組成はPb:La:Ti=1.05:0.10:0.98であり、圧電体薄膜の組成はPb:Zr:Ti=1.05:0.53:0.47であった。
- [0352] オージェ分光分析による圧電体薄膜の表面から深さ方向への組成分析の結果、Zr及びTiの組成分布は、第2の電極膜との界面から配向制御膜との界面まで一定であった。
- [0353] つまり、本比較例は、圧電体薄膜が基板表面と垂直な方向に柱状粒子の集合体として成長したペロプスカイト型結晶構造のPZT膜であることは実施例8と同じであるが、圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径が実施例8よりも大きく、圧電体薄膜の(111)結晶配向率が実施例8よりも小さかった。
- [0354] 本比較例の圧電体素子に、実施例8と同様に、周波数2kHz、0V〜80Vの三角波電圧を印加し、圧電体素子20の先端のZ方向の上下運動の変位量を測定した。圧電体素子の先端は最大20.0 μ m変位した。さらに、この三角波電圧による往復駆動を行い、1億回駆動後に、駆動状況の検査と光学顕微鏡による外観の観察を行った結果、最大変位量は5.5 μ mまで低下し、第1の電極膜と配向制御膜との間で部分的に膜はがれが発生していた。
- [0355] (比較例4)
実施例8〜12との比較のため、以下のような圧電体素子を作製した。
- [0356] 実施例12において、パラジウム薄膜からなる第1の電極膜上に、配向制御膜及び圧電体積層膜の代わりに第2の圧電体薄膜だけを直接形成し、その他に関しては実施例12と全く同様に作製した。
- [0357] 本比較例の試料について、上述と同様に、その表面に対して走査型電子顕微鏡観察とX線回折による解析とX線マイクロアナライザーによる組成分析を行った後、その試料を破壊して、その破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。
- [0358] 上記各分析と上記観察の結果、本比較例の圧電体薄膜は柱状構造の粒子の集合体として存在していた。圧電体薄膜は、膜厚が4500nmであり、柱状粒子の平均断

面径が300nmであった。圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する圧電体薄膜の柱状粒子の長さの比は、15.0であった。

- [0359] X線回折法で解析した結果、本比較例の圧電体薄膜はペロブスカイト型結晶構造であった。圧電体薄膜の(111)結晶配向率は30%であった。
- [0360] X線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、本比較例の圧電体薄膜の組成はPb:Zr:Ti=1.05:0.53:0.47であった。
- [0361] オージェ分光分析による圧電体薄膜の表面から深さ方向への組成分析の結果、Zr及びTiの組成分布は、第2の電極膜との界面から第1の電極膜との界面まで一定であった。Pb組成は、第1の電極膜との界面から極近傍の10nmまでの範囲で、若干少なくなっていた(圧電体薄膜全体のPb組成の20分の1程度)。この現象は、オージェ分光分析の精度では観察できないが、Pb組成が極わずかに第1の電極膜に拡散したために起こったものと考えられる。
- [0362] つまり、本比較例は、圧電体薄膜が基板表面と垂直な方向に柱状粒子の集合体として成長したペロブスカイト型結晶構造のPZT膜であることは実施例12と同じであるが、圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径が実施例12よりも大きく、圧電体薄膜の(111)結晶配向率が実施例12よりも小さく、第1の電極膜との界面付近のPb組成が圧電体薄膜全体のPb組成と同じで、かつ、第1の電極膜との界面のPb組成が若干少なくなっていることが実施例12と異なっていた。
- [0363] 本比較例の圧電体素子に、実施例12と同様に、周波数2kHz、0V〜80Vの三角波電圧を印加し、圧電体素子の先端のZ方向の上下運動の変位量を測定した。圧電体素子の先端は最大12.0 μ m変位した。さらに、この三角波電圧による往復駆動を行い、10億回駆動後に、駆動状況の検査と光学顕微鏡による外観の観察を行った結果、駆動が止まり、第1の電極膜と圧電体薄膜との間で膜はがれが発生していた。
- [0364] (実施形態6)
- 本実施形態は、本発明の実施形態5の圧電体素子を備えたインクジェットヘッドである。以下、このインクジェットヘッドについて説明する。
- [0365] 本発明の実施形態6のインクジェットヘッド201は、10個のインク吐出素子202と、

WO 2005/086248

70

PCT/JP2005/002739

各インク吐出素子202の個別電極33と連結され、各インク吐出素子202を駆動するための駆動電源素子203とによって構成されている。このインク吐出素子202は、実施形態5の圧電体素子20と同様の圧電体素子を有するアクチュエータ部Bを備えている。その他の点に関しては、実施形態2とほぼ同様である(図6参照)。

[0366] 以下、アクチュエータ部Bのより具体的な実施形態について説明する。

[0367] (実施例13)

図25を参照しながらアクチュエータ部Bについて説明する。

[0368] 図25は、実施形態6の実施例13のアクチュエータ部Bの、図7のVIII-VIII線断面図に相当する図である。図25に示すように、アクチュエータ部Bは、厚み100nmのイリジウム(Ir)薄膜からなる個別電極(第1の電極膜)33と、この個別電極33の直下に位置し、 $\text{Pb}_{1.10}\text{La}_{0.10}\text{Ti}_{1.00}\text{O}_3$ で表記される厚み40nmのPLT薄膜からなる配向制御膜41と、この配向制御膜41の直下に位置し、 $\text{Pb}_{1.15}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ で表記される厚み50nmのPZT薄膜からなる第1の圧電体薄膜42と、この第1の圧電体薄膜42の直下に位置し、 $\text{Pb}_{1.10}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ で表記される厚み3500nmのPZT薄膜からなる第2の圧電体薄膜43と、この第2の圧電体薄膜43の直下に位置し、厚み100nmの白金薄膜からなる第2の電極膜44と、この第2の電極膜44の直下に位置し、厚み3500nmのクロム(Cr)薄膜からなる振動体層45とを有している。この振動体層45は、第1及び第2の圧電体薄膜42、43の圧電効果によって変位して振動する。第2の電極膜44及び振動体層45は、各インク吐出素子202の圧力室32間で共用される。配向制御膜41、第1の圧電体薄膜42及び第2の圧電体薄膜43は、個別電極33と同じ形状に加工されている。第2の電極膜44上における個別電極33、配向制御膜41、第1の圧電体薄膜42及び第2の圧電体薄膜43からなる積層膜の周囲には、厚みが上記積層膜と同じであるポリイミド樹脂からなる電気絶縁有機膜46が設けられている。この電気絶縁有機膜46上には、個別電極33と接続された、リード線形状の厚み100nmの金薄膜からなる引き出し電極膜47が設けられている。個別電極33と配向制御膜41と第1及び第2の圧電体薄膜42、43からなる圧電体積層膜と第2の電極膜44とが圧電体素子を構成している。この圧電体素子は実施形態5の圧電体素子20と同様のものであり、これにより、高特性のアクチュエータ部Bが得られる。

WO 2005/086248

71

PCT/JP2005/002739

- [0369] 以下、アクチュエータ部Bの製造方法について説明する。
- [0370] 図26及び図27は、アクチュエータ部Bの製造方法を示す工程図である。まず、縦20mm、横20mm、厚み0.3mmのシリコン基板51上に、実施形態5の実施例8と同様に、第1の電極膜52、配向制御膜53、第1の圧電体薄膜54、第2の圧電体薄膜55及び第2の電極膜44を順に積層した。これにより、図26(a)に示す構造体56が得られた。
- [0371] 次に、図26(b)に示すように、室温下で、構造体56上に厚み3500nmのクロム(Cr)薄膜からなる振動体層45をRFスパッタ法で形成した。
- [0372] 次に、図26(c)に示すように、振動体層45をガラス製の圧力室部品58にアクリル樹脂の接着剤57で貼り合わせた。この圧力室部品58は振動体層45と対向して配置されており、圧力室部品58と振動体層45との間には接着剤57が介在している。
- [0373] 次に、図26(d)に示すように、プラズマ反応エッチング装置を使用して、シリコン基板51をSF₆ガスを用いたドライエッチングで除去した。
- [0374] 次に、図26(e)に示すように、フォトレジスト樹脂膜59を用いて、第1の電極膜52、配向制御膜53、第1の圧電体薄膜54及び第2の圧電体薄膜55からなる積層膜が短軸180 μ m、長軸380 μ mの楕円形状パターンになるように、非エッチング部分を正確にパターンニングした。その後、Arガスを用いたドライエッチングと弱フッ酸のウェットエッチングとを用いて、エッチング処理を行った。これにより、図27(a)に示す、フォトレジストパターンに加工されて個別化された個別電極33、配向制御膜41、第1の圧電体薄膜42及び第2の圧電体薄膜43からなる積層膜を持つアクチュエータ構造体を得られた。それから、図27(b)に示すように、フォトレジスト樹脂膜59をレジスト剥離液で処理して除去した。
- [0375] 次に、図27(c)に示すように、第2の電極膜44上に電気絶縁有機膜46を印刷法で形成した。その後、図27(d)に示すように、電気絶縁有機膜46上に引き出し電極膜47をDCスパッタ法で形成した。これにより、図25に示すアクチュエータ部Bが得られた。
- [0376] 本実施例に示す製造方法で、インク吐出素子202を30個作製した。これらのインク吐出素子202の2つの電極膜33、44間に、周波数200Hzの、0V〜60Vのサイン

WO 2005/086248

72

PCT/JP2005/002739

波形電圧を印加し、上述の駆動状況の検査を行った。10億回駆動後も、全てのインク吐出素子202に故障は発生していなかった。

[0377] これらのインク吐出素子202を10個用いて、図6に示すインクジェットヘッド201を作製した。このインクジェットヘッド201によれば、実施例6と同様の作用効果が得られる。

[0378] (実施例14)

図28を参照しながら、構成が実施例13とは異なるアクチュエータ部Bについて説明する。

[0379] 図28は、実施形態6の実施例14のアクチュエータ部Bの、図7のVIII-VIII線断面図に相当する図である。図28に示すように、アクチュエータ部Bは、厚み100nmの白金(Pt)薄膜からなる個別電極(第2の電極膜)33と、この個別電極33の直下に位置し、 $\text{Pb}_{1.05}\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_3$ で表記される厚み4500nmのPZT薄膜からなる第2の圧電体薄膜43と、この第2の圧電体薄膜43の直下に位置し、 $\text{Pb}_{1.10}\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_3$ で表記される厚み80nmのPZT薄膜からなる第1の圧電体薄膜42と、この第1の圧電体薄膜42の直下に位置し、 $\text{Pb}_{0.09}\text{La}_{0.30}\text{Ti}_{1.00}\text{O}_3$ で表記される厚み40nmのPLT薄膜からなる配向制御膜41と、この配向制御膜41の直下に位置し、厚み200nmのパラジウムからなる第1の電極膜52と、この第1の電極膜52の直下に位置し、厚み5000nmの酸化シリコン(SiO_2)薄膜からなる振動体層45とを有している。この振動体層45は、第1及び第2の圧電体薄膜42、43の圧電効果によって変位して振動する。第1の電極膜52及び振動体層45は、各インク吐出素子202の圧力室32間で共用される。配向制御膜41、第1の圧電体薄膜42及び第2の圧電体薄膜43は、個別電極33と同じ形状に加工されている。第1の電極膜52上における個別電極33、配向制御膜41、第1の圧電体薄膜42及び第2の圧電体薄膜43からなる積層膜の周囲には、厚みが上記積層膜と同じであるポリイミド樹脂からなる電気絶縁有機膜46が設けられている。この電気絶縁有機膜46上には、個別電極33と接続された、リード線形状の厚み100nmの金薄膜からなる引き出し電極膜47が設けられている。個別電極33と配向制御膜41と第1及び第2の圧電体薄膜42、43からなる圧電体積層膜と第1の電極膜52とが圧電体素子を構成している。この圧電体素子は実施形態5の圧電体素子20と同様

のものであり、これにより、高特性のアクチュエータ部Bが得られる。

[0380] 以下、アクチュエータ部Bの製造方法について説明する。

[0381] 図29及び図30は、アクチュエータ部Bの製造方法を示す工程図である。まず、縦20mm、横20mm、厚み0.3mmのシリコン基板51(圧力室基板)上に振動体層45を形成して、その後、振動体層45上に、実施形態5の実施例12と同様に、第1の電極膜52、配向制御膜53、第1の圧電体薄膜54、第2の圧電体薄膜55及び第2の電極膜44を順に積層した。これにより、図29(a)に示す構造体56が得られた。

[0382] 次に、図29(b)に示すように、フォトリソ樹脂膜59を用いて、第2の電極膜44、配向制御膜53、第1の圧電体薄膜54及び第2の圧電体薄膜55からなる積層膜が短軸180 μ m、長軸380 μ mの楕円形状パターンになるように、非エッチング部分を正確にパターンニングした。

[0383] 次に、Arガスを用いたドライエッチングと弱フッ酸のウェットエッチングとを用いて、エッチング処理を行った。これにより、図29(c)に示す、フォトリソパターンに加工されて個別化された個別電極33、配向制御膜41、第1の圧電体薄膜42及び第2の圧電体薄膜43からなる積層膜を持つアクチュエータ構造体を得られた。その後、図29(d)に示すように、フォトリソ樹脂膜59をレジスト剥離液で処理して除去した。それから、図30(a)に示すように、第1の電極膜52上に電気絶縁有機膜46を印刷法で形成した。

[0384] 次に、図30(b)に示すように、プラズマ反応エッチング装置を使用して、シリコン基板51の一部をSF₆ガスを用いたドライエッチングで除去して圧力室32を形成した。

[0385] 次に、図30(c)に示すように、電気絶縁有機膜46上に引き出し電極膜47をDCスパッタ法で形成した。これにより、図28に示すアクチュエータ部Bが得られた。

[0386] 本実施例に示す製造方法で、インク吐出素子202を30個作製した。これらのインク吐出素子202の2つの電極膜33、52間に、周波数200Hzの、0V〜60Vのサイン波形電圧を印加し、上述の駆動状況の検査を行った。10億回駆動後も、全てのインク吐出素子202に故障は発生しなかった。

[0387] これらのインク吐出素子202を10個用いて、図6に示すインクジェットヘッド201を作製した。このインクジェットヘッド201によれば、実施例6と同様の作用効果が得ら

WO 2005/086248

74

PCT/JP2005/002739

れる。

[0388] (実施形態7)

本実施形態は、本発明の実施形態6のインクジェットヘッドを備えたインクジェット式記録装置である。以下、このインクジェット式記録装置について説明する。

[0389] 本発明の実施形態7のインクジェット式記録装置81は、実施形態6のインクジェットヘッド201を備えている。その他の点に関しては、実施形態3とほぼ同様である(図14参照)。

[0390] 本実施形態によれば、実施形態3と同様の作用効果が得られる。

[0391] (実施形態8)

本実施形態は、本発明の実施形態5の圧電体素子を備えた角速度センサである。以下、この角速度センサについて説明する。

[0392] 図31及び図32は、本発明の実施形態8の角速度センサ400の模式図及び断面図である。

[0393] 角速度センサ400は、厚み0.3mmのシリコンウエハからなる基板500を備えている。この基板500は、固定部500aと、その固定部500aから所定方向(検出する角速度の回転中心軸が延びる方向。本実施形態では図31のY方向)に延びる一対の振動部500b、500bとを有している。これら固定部500a及び一対の振動部500b、500bは、基板500の厚み方向(図31のZ方向)から見て音叉状をなしており、一対の振動部500b、500bは音叉のアーム部に相当していて、振動部500bの幅方向に並んだ状態で互いに平行に延びている。尚、基板500は、ガラス基板、金属基板、セラミックス基板等でもよい。

[0394] 基板500の各振動部500b及び固定部500aの振動部500b側の部分の上には、第1の電極膜502、配向制御膜503、第1の圧電体薄膜504、第2の圧電体薄膜505及び第2の電極膜506が順に積層されている。第1の電極膜502と配向制御膜503と第1及び第2の圧電体薄膜504、505からなる圧電体積層膜と第2の電極膜506とが圧電体素子を構成している。この圧電体素子は実施形態5の圧電体素子20と同様のものである。すなわち、第1の電極膜502、配向制御膜503、第1の圧電体薄膜504、第2の圧電体薄膜505及び第2の電極膜506は、実施形態5の第1の電極膜2

、配向制御膜3、第1の圧電体薄膜4、第2の圧電体薄膜5及び第2の電極膜6とそれぞれ同様のものである。

[0395] その他の点に関しては、実施形態4とほぼ同様である。

[0396] 以下、図33を参照しながら角速度センサ400の製造方法について説明する。まず、図33(a)に示すように、厚み0.3mm、直径4インチのシリコンウエハ(図18も参照)からなる基板500を用意し、図33(b)に示すように、基板500上に、厚み220nmのイリジウム(Ir)薄膜からなる第1の電極膜502をスパッタ法で形成した。この第1の電極膜502は、スパッタ装置を使用して、基板500を400℃に加熱し、Irターゲットを用い、1Paのアルゴンガス中で、200Wの高周波電力で12分間成膜することで得られる。

[0397] 次に、図33(c)に示すように、第1の電極膜502上に厚み40nmの配向制御膜503をスパッタ法で形成した。この配向制御膜503は、ランタンを14モル%含むPLTに酸化鉛(PbO)を12モル%過剰に加えて調合した焼結ターゲットを用い、基板500を温度600℃に加熱し、アルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O₂=19:1)で、真空度を0.8Paにし、300Wの高周波電力で12分間成膜することで得られる。この配向制御膜503を形成する工程は、配向制御膜503を(111)面に優先配向させる工程を含む。

[0398] 次に、図33(d)に示すように、配向制御膜503上に第1の圧電体薄膜504をスパッタ法で形成し、その後、第1の圧電体薄膜504上に第2の圧電体薄膜505をスパッタ法で連続して形成して圧電体積層膜を形成した。この第1の圧電体薄膜504は、厚み50nmの(111)優先配向のPZT薄膜からなり、第2の圧電体薄膜505は、厚み3500nmの(111)配向のPZT薄膜からなる。圧電体積層膜の成膜は、まず、PbOを約20モル%過剰に加えて調合した化学量論組成のPZTの6インチ径の焼結体ターゲット(組成モル比Pb:Zr:Ti=1.20:0.53:0.47)をターゲットとして用い、表面に第1の電極膜502及び配向制御膜503が形成されたシリコン基板500を予め580℃の温度に加熱保持し、スパッタガスとしてアルゴンと酸素の混合ガスを用い、そのガス圧力を0.2Paにし、その混合比をアルゴン:酸素=38:2にし、その流量を毎分40mlにし、プラズマ発生電力を3kWにし、それらの条件下で第1の圧電体薄膜504を50秒間成膜し、その後、成膜を停止し、直ちにスパッタガスの混合比をアルゴン:酸素

WO 2005/086248

76

PCT/JP2005/002739

=79:1に変え、その他の条件は変えずに、第2の圧電体薄膜505を2900秒間成膜することで行った。この圧電体積層膜を形成する工程は、配向制御膜503により圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含む。

[0399] 次に、図33(e)に示すように、第2の圧電体薄膜505上に厚み200nmの第2の電極膜506をスパッタ法で形成した。この第2の電極膜506は、室温下で、Ptターゲットを用い、1Paのアルゴンガス中で、200Wの高周波電力で10分間成膜することで得られる。

[0400] 次に、図33(f)に示すように、第2の電極膜506をパターンニングして駆動電極507、507及び検出電極508を形成した(図18も参照)。すなわち、第2の電極膜506上に感光樹脂を塗布し、この感光樹脂に駆動電極507、507及び検出電極508のパターンを露光し、その後、露光していない部分の感光樹脂を除去し、この感光樹脂を除去した部分の第2の電極膜506をエッチングで除去し、それから、駆動電極507、507及び検出電極508上の感光樹脂を除去した。

[0401] 次に、第1の圧電体薄膜504、第2の圧電体薄膜505、配向制御膜503及び第1の電極膜502をパターンニングするとともに、基板500をパターンニングして固定部500a及び振動部500b、500bを形成した。その後、基板500を図31に示す音叉形状に加工した。これにより、角速度センサ400が得られる。

[0402] 以上により、本実施形態によれば、実施形態4と同様の作用効果が得られる。

[0403] 尚、本実施形態では、基板500に一对の振動部500b、500bを1組だけ設けているが、一对の振動部500b、500bを複数組設けて、様々な方向に延びる複数軸回りの角速度を検出するようにしてもよい。

[0404] また、本実施形態では、基板500の各振動部500b及び固定部500aの振動部500b側の部分の上に、第1の電極膜502、配向制御膜503、第1の圧電体薄膜504、第2の圧電体薄膜505及び第2の電極膜506を順に積層したが、各振動部500b上にのみ積層してもよい。

[0405] (その他の実施形態)

上記各実施形態では、本発明の圧電体素子を、インクジェットヘッド(インクジェット式記録装置)及び角速度センサに適用したが、これ以外にも、薄膜コンデンサ、不揮

発性メモリ素子の電荷蓄積キャパシタ、各種アクチュエータ、赤外センサ、超音波センサ、圧力センサ、加速度センサ、流量センサ、ショックセンサ、圧電トランス、圧電点火素子、圧電スピーカー、圧電マイクロフォン、圧電フィルタ、圧電ピックアップ、音叉発振子、遅延線等にも適用可能である。特に、ディスク装置(コンピュータの記憶装置等として用いられるもの)における回転駆動されるディスクに対して情報の記録又は再生を行うヘッドが基板上に設けられたヘッド支持機構において、基板上に設けた薄膜圧電体素子によって基板を変形させてヘッドを変位させるディスク装置用薄膜圧電アクチュエータ(例えば特開2001-332041号公報参照)に好適である。つまり、この薄膜圧電体素子は、上記各実施形態と同様に、第1の電極膜と第1の圧電体薄膜と第2の圧電体薄膜と第2の電極膜とが順に積層されて、この第2の電極膜が基板に接合されたもの、または、第1の電極膜と配向制御膜と第1の圧電体薄膜と第2の圧電体薄膜と第2の電極膜とが順に積層されて、この第2の電極膜が上記基板に接合されたものである。

産業上の利用可能性

[0406] 本発明の圧電体素子は、インクジェットヘッドとして有用であるばかりでなく、ジャイロ素子等に用いる角速度センサとしても有用である。また、光スイッチ部品を代表とするマイクロマシンデバイス等の用途にも応用できる。

請求の範囲

- [1] 第1の電極膜と、該第1の電極膜上に設けられた第1の圧電体薄膜と該第1の圧電体薄膜上に設けられた第2の圧電体薄膜とからなる圧電体積層膜と、該圧電体積層膜上に設けられた第2の電極膜とを備えた圧電体素子であって、

上記圧電体積層膜は、菱面体晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、

上記第1及び第2の圧電体薄膜は、互いに連続して繋がった柱状粒子の集合体であり、

上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径が上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径よりも大きく、

上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均断面径に対する上記圧電体積層膜の厚みの比が20以上60以下である圧電体素子。

- [2] 請求項1記載の圧電体素子において、

上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子は、平均断面径が40nm以上70nm以下であり、長さが5nm以上100nm以下である圧電体素子。

- [3] 請求項1記載の圧電体素子において、

上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子は、平均断面径が60nm以上200nm以下であり、長さが2500nm以上5000nm以下である圧電体素子。

- [4] 請求項1記載の圧電体素子において、

上記第1及び第2の圧電体薄膜はペロブスカイト型のチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、

上記第1の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が50%以上80%以下であり、

上記第2の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が95%以上100%以下である圧電体素子。

- [5] 請求項1記載の圧電体素子において、

上記圧電体積層膜の化学組成比が $[Pb]:[Zr]:[Ti]=(1+a):b:(1-b)$ で表され

上記第1及び第2の圧電体薄膜のb値が0.40以上0.60以下の同じ値であり、

上記第1の圧電体薄膜のPb含有量が上記第2の圧電体薄膜のPb含有量よりも多く、

上記第1の圧電体薄膜のa値が0.05以上0.15以下であり、

上記第2の圧電体薄膜のa値が0以上0.10以下である圧電体素子。

[6] 請求項1記載の圧電体素子において、

上記圧電体積層膜はチタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が0を越え10モル%以下である圧電体素子。

[7] 請求項1記載の圧電体素子において、

上記第1の電極膜は、Pt、Ir、Pd若しくはRuからなる貴金属又は該貴金属を含む合金からなっていて、平均断面径が20nm以上30nm以下の柱状粒子の集合体である圧電体素子。

[8] 第1の電極膜と第1及び第2の圧電体薄膜からなる圧電体積層膜と第2の電極膜とが順に積層されてなる圧電体素子と、該圧電体素子の上記第2の電極膜側の面に設けられた振動層と、該振動層の上記第2の電極膜とは反対側の面に接合され、かつ、インクを収容する圧力室が形成された圧力室部材とを備え、上記圧電体積層膜の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを吐出させるインクジェットヘッドであって、

上記圧電体素子は、請求項1記載の圧電体素子であるインクジェットヘッド。

[9] 第1の電極膜と第1及び第2の圧電体薄膜からなる圧電体積層膜と第2の電極膜とが順に積層されてなる圧電体素子と、該圧電体素子の上記第1の電極膜側の面に設けられた振動層と、該振動層の上記第1の電極膜とは反対側の面に接合され、かつ、インクを収容する圧力室が形成された圧力室部材とを備え、上記圧電体積層膜の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを吐出させるインクジェットヘッドであって、

上記圧電体素子は、請求項1記載の圧電体素子であるインクジェットヘッド。

[10] 請求項8記載のインクジェットヘッドと、

上記インクジェットヘッドと記録媒体とを相対移動させる相対移動機構とを備え、

WO 2005/086248

80

PCT/JP2005/002739

上記相対移動機構により上記インクジェットヘッドと上記記録媒体とを相対移動させているときに、上記圧力室内のインクを該圧力室と連通するノズル孔から上記記録媒体に吐出させて記録を行うインクジェット式記録装置。

- [11] 請求項9記載のインクジェットヘッドと、
上記インクジェットヘッドと記録媒体とを相対移動させる相対移動機構とを備え、
上記相対移動機構により上記インクジェットヘッドと上記記録媒体とを相対移動させているときに、上記圧力室内のインクを該圧力室と連通するノズル孔から上記記録媒体に吐出させて記録を行うインクジェット式記録装置。
- [12] 固定部と該固定部から所定の方向に延びる少なくとも一対の振動部とを有する基板を備え、該基板の少なくとも各振動部上に、第1の電極膜と第1及び第2の圧電体薄膜からなる圧電体積層膜と第2の電極膜とが順に積層されてなる圧電体素子が設けられ、上記各振動部上の第2の電極膜が、該振動部をその幅方向に振動させるための少なくとも1つの駆動電極と上記振動部の厚み方向の変形を検出するための少なくとも1つの検出電極とにパターン化された角速度センサであって、
上記圧電体素子は、請求項1記載の圧電体素子である角速度センサ。
- [13] 請求項12記載の角速度センサにおいて、
上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子は、平均断面径が40nm以上70nm以下であり、長さが5nm以上100nm以下である角速度センサ。
- [14] 請求項12記載の角速度センサにおいて、
上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子は、平均断面径が60nm以上200nm以下であり、その長さが2500nm以上5000nm以下である角速度センサ。
- [15] 請求項12記載の角速度センサにおいて、
上記第1及び第2の圧電体薄膜はペロブスカイト型のチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、
上記第1の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が50%以上80%以下であり、
上記第2の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が95%以上100%以下である角速度センサ。
- [16] 請求項12記載の角速度センサにおいて、

WO 2005/086248

81

PCT/JP2005/002739

上記圧電体積層膜の化学組成比が $[Pb]:[Zr]:[Ti]=(1+a):b:(1-b)$ で表され

上記第1及び第2の圧電体薄膜のb値が0.40以上0.60以下の同じ値であり、

上記第1の圧電体薄膜のPb含有量が上記第2の圧電体薄膜のPb含有量よりも多く、

上記第1の圧電体薄膜のa値が0.05以上0.15以下であり、

上記第2の圧電体薄膜のa値が0以上0.10以下である角速度センサ。

[17] 請求項12記載の角速度センサにおいて、

上記圧電体積層膜はチタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が0を越え10モル%以下である角速度センサ。

[18] 請求項12記載の角速度センサにおいて、

上記第1の電極膜は、Pt、Ir、Pd若しくはRuからなる貴金属又は該貴金属を含む合金からなっていて、平均断面径が20nm以上30nm以下の柱状粒子の集合体である角速度センサ。

[19] 請求項12記載の角速度センサにおいて、

上記基板はSiからなる角速度センサ。

[20] 基板上に第1の電極膜をスパッタ法で形成する工程と、

上記第1の電極膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法で連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、

上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程とを備え、

上記圧電体積層膜を形成する工程は、該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含む圧電体素子の製造方法。

[21] 基板上に第1の電極膜をスパッタ法で形成する工程と、

上記第1の電極膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法で連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、

WO 2005/086248

82

PCT/JP2005/002739

上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程と、

上記第2の電極膜上に振動層を形成する工程と、

上記振動層の上記第2の電極膜とは反対側の面に、圧力室を形成するための圧力室部材を接合する工程と、

上記接合工程後に、上記基板を除去する工程とを備え、

上記圧電体積層膜を形成する工程は、該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含むインクジェットヘッドの製造方法。

[22] 圧力室が形成される圧力室基板上に振動層を形成する工程と、

上記振動層上に第1の電極膜をスパッタ法で形成する工程と、

上記第1の電極膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法で連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、

上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程と、

上記圧力室基板上に圧力室を形成する工程とを備え、

上記圧電体積層膜を形成する工程は、該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含むインクジェットヘッドの製造方法。

[23] 基板上に第1の電極膜をスパッタ法で形成する工程と、

上記第1の電極膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法で連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、

上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程と、

上記第2の電極膜をパターンニングして駆動電極及び検出電極を形成する工程と、

上記圧電体積層膜及び上記第1の電極膜をパターンニングする工程と、

上記基板をパターンニングして固定部及び振動部を形成する工程とを備え、

上記圧電体積層膜を形成する工程は、該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含む角速度センサの製造方法。

[24] 請求項1記載の圧電体素子において、

上記第1の電極膜と上記第1の圧電体薄膜との間に設けられた配向制御膜をさら

WO 2005/086248

83

PCT/JP2005/002739

に備え、

上記配向制御膜は、立方晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなる圧電体素子。

[25] 請求項24記載の圧電体素子において、

上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子は、平均断面径が40nm以上70nm以下であり、長さが5nm以上100nm以下である圧電体素子。

[26] 請求項24記載の圧電体素子において、

上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子は、平均断面径が60nm以上200nm以下であり、長さが2500nm以上5000nm以下である圧電体素子。

[27] 請求項24記載の圧電体素子において、

上記第1及び第2の圧電体薄膜はペロブスカイト型のチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、

上記第1の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が50%以上80%以下であり、

上記第2の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が95%以上100%以下である圧電体素子。

[28] 請求項24記載の圧電体素子において、

上記圧電体積層膜の化学組成比が $[Pb]:[Zr]:[Ti] = (1+a):b:(1-b)$ で表され、

上記第1及び第2の圧電体薄膜のb値が0.40以上0.60以下の同じ値であり、

上記第1の圧電体薄膜のPb含有量が上記第2の圧電体薄膜のPb含有量よりも多く、

上記第1の圧電体薄膜のa値が0.05以上0.15以下であり、

上記第2の圧電体薄膜のa値が0以上0.10以下である圧電体素子。

[29] 請求項24記載の圧電体素子において、

上記配向制御膜はペロブスカイト型のチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、

上記配向制御膜の(111)結晶配向率が50%以上である圧電体素子。

[30] 請求項24記載の圧電体素子において、

WO 2005/086248

84

PCT/JP2005/002739

上記配向制御膜の化学組成比が $[Pb]:[La]:[Zr]:[Ti]=x \times (1-z):z:y:(1-y)$ で表され、

上記x値が1.0以上1.20以下であり、

上記y値が0以上0.20以下の値であり、

上記z値が0を越え0.30以下である圧電体素子。

[31] 請求項24記載の圧電体素子において、

上記配向制御膜はチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が0を越え10モル%以下である圧電体素子。

[32] 請求項24記載の圧電体素子において、

上記圧電体積層膜はチタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が0を越え10モル%以下である圧電体素子。

[33] 請求項24記載の圧電体素子において、

上記第1の電極膜は、Pt、Ir、Pd若しくはRuからなる貴金属又は該貴金属を含む合金からなっていて、平均断面径が20nm以上30nm以下の柱状粒子の集合体である圧電体素子。

[34] 第1の電極膜と配向制御膜と第1及び第2の圧電体薄膜からなる圧電体積層膜と第2の電極膜とが順に積層されてなる圧電体素子と、該圧電体素子の上記第2の電極膜側の面に設けられた振動層と、該振動層の上記第2の電極膜とは反対側の面に接合され、かつ、インクを収容する圧力室が形成された圧力室部材とを備え、上記圧電体積層膜の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを吐出させるインクジェットヘッドであって、

上記圧電体素子は、請求項24記載の圧電体素子であるインクジェットヘッド。

[35] 第1の電極膜と配向制御膜と第1及び第2の圧電体薄膜からなる圧電体積層膜と第2の電極膜とが順に積層されてなる圧電体素子と、該圧電体素子の上記第1の電極膜側の面に設けられた振動層と、該振動層の上記第1の電極膜とは反対側の面に接合され、かつ、インクを収容する圧力室が形成された圧力室部材とを備え、上記圧電

WO 2005/086248

85

PCT/JP2005/002739

体積層膜の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを吐出させるインクジェットヘッドであって、

上記圧電体素子は、請求項24記載の圧電体素子であるインクジェットヘッド。

[36] 請求項34記載のインクジェットヘッドと、

上記インクジェットヘッドと記録媒体とを相対移動させる相対移動機構とを備え、

上記相対移動機構により上記インクジェットヘッドと上記記録媒体とを相対移動させているときに、上記圧力室内のインクを該圧力室と連通するノズル孔から上記記録媒体に吐出させて記録を行うインクジェット式記録装置。

[37] 請求項35記載のインクジェットヘッドと、

上記インクジェットヘッドと記録媒体とを相対移動させる相対移動機構とを備え、

上記相対移動機構により上記インクジェットヘッドと上記記録媒体とを相対移動させているときに、上記圧力室内のインクを該圧力室と連通するノズル孔から上記記録媒体に吐出させて記録を行うインクジェット式記録装置。

[38] 固定部と該固定部から所定の方向に延びる少なくとも一対の振動部とを有する基板を備え、該基板の少なくとも各振動部上に、第1の電極膜と配向制御膜と第1及び第2の圧電体薄膜からなる圧電体積層膜と第2の電極膜とが順に積層されてなる圧電体素子が設けられ、上記各振動部上の第2の電極膜が、該振動部をその幅方向に振動させるための少なくとも1つの駆動電極と上記振動部の厚み方向の変形を検出するための少なくとも1つの検出電極とにパターン化された角速度センサであって

上記圧電体素子は、請求項24記載の圧電体素子である角速度センサ。

[39] 請求項38記載の角速度センサにおいて、

上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子は、平均断面径が40nm以上70nm以下であり、長さが5nm以上100nm以下である角速度センサ。

[40] 請求項38記載の角速度センサにおいて、

上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子は、平均断面径が60nm以上200nm以下であり、長さが2500nm以上5000nm以下である角速度センサ。

[41] 請求項38記載の角速度センサにおいて、

WO 2005/086248

86

PCT/JP2005/002739

上記第1及び第2の圧電体薄膜はペロブスカイト型のチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、

上記第1の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が50%以上80%以下であり、

上記第2の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が95%以上100%以下である角速度センサ。

[42] 請求項38記載の角速度センサにおいて、

上記圧電体積層膜の化学組成比が $[Pb]:[Zr]:[Ti] = (1+a):b:(1-b)$ で表され

上記第1及び第2の圧電体薄膜のb値が0.40以上0.60以下の同じ値であり、

上記第1の圧電体薄膜のPb含有量が上記第2の圧電体薄膜のPb含有量よりも多く、

上記第1の圧電体薄膜のa値が0.05以上0.15以下であり、

上記第2の圧電体薄膜のa値が0以上0.10以下である角速度センサ。

[43] 請求項38記載の角速度センサにおいて、

上記配向制御膜はペロブスカイト型のチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、

上記配向制御膜の(111)結晶配向率が50%以上である角速度センサ。

[44] 請求項38記載の角速度センサにおいて、

上記配向制御膜の化学組成比が $[Pb]:[La]:[Zr]:[Ti] = x \times (1-z):z:y:(1-y)$ で表され、

上記x値が1.0以上1.20以下であり、

上記y値が0以上0.20以下であり、

上記z値が0を越え0.30以下である角速度センサ。

[45] 請求項38記載の角速度センサにおいて、

上記配向制御膜はチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が0を越え10モル%以下である角速度センサ。

[46] 請求項38記載の角速度センサにおいて、

上記圧電体積層膜はチタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が0を越え10モル%以下である角速度センサ。

[47] 請求項38記載の角速度センサにおいて、

上記第1の電極膜は、Pt、Ir、Pd若しくはRuからなる貴金属又は該貴金属を含む合金からなっていて、平均断面径が20nm以上30nm以下の柱状粒子の集合体である角速度センサ。

[48] 請求項38記載の角速度センサにおいて、

上記基板はSiからなる角速度センサ。

[49] 基板上に第1の電極膜をスパッタ法で形成する工程と、

上記第1の電極膜上に立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御膜をスパッタ法で形成する工程と、

上記配向制御膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法で連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、

上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程とを備え、

上記配向制御膜を形成する工程は、該配向制御膜を(111)面に優先配向させる工程を含み、

上記圧電体積層膜を形成する工程は、上記配向制御膜により該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含む圧電体素子の製造方法。

[50] 基板上に第1の電極膜をスパッタ法で形成する工程と、

上記第1の電極膜上に立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御膜をスパッタ法で形成する工程と、

上記配向制御膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法で連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、

上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程と、

上記第2の電極膜上に振動層を形成する工程と、

上記振動層の上記第2の電極膜とは反対側の面に、圧力室を形成するための圧力室部材を接合する工程と、

上記接合工程後に、上記基板を除去する工程とを備え、

上記配向制御膜を形成する工程は、該配向制御膜を(111)面に優先配向させる工程を含み、

上記圧電体積層膜を形成する工程は、上記配向制御膜により該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含むインクジェットヘッドの製造方法。

[51] 圧力室が形成される圧力室基板上に振動層を形成する工程と、

上記振動層上に第1の電極膜をスパッタ法で形成する工程と、

上記第1の電極膜上に立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御膜をスパッタ法で形成する工程と、

上記配向制御膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法で連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、

上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程と、

上記圧力室基板上に圧力室を形成する工程とを備え、

上記配向制御膜を形成する工程は、該配向制御膜を(111)面に優先配向させる工程を含み、

上記圧電体積層膜を形成する工程は、上記配向制御膜により該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含むインクジェットヘッドの製造方法。

[52] 基板上に第1の電極膜をスパッタ法で形成する工程と、

上記第1の電極膜上に立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御膜をスパッタ法で形成する工程と、

上記配向制御膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法で連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、

上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程と、

上記第2の電極膜をパターンニングして駆動電極及び検出電極を形成する工程と、

WO 2005/086248

89

PCT/JP2005/002739

上記圧電体積層膜、上記配向制御膜及び上記第1の電極膜をパターンニングする工程と、

上記基板をパターンニングして固定部及び振動部を形成する工程とを備え、

上記配向制御膜を形成する工程は、該配向制御膜を(111)面に優先配向させる工程を含み、

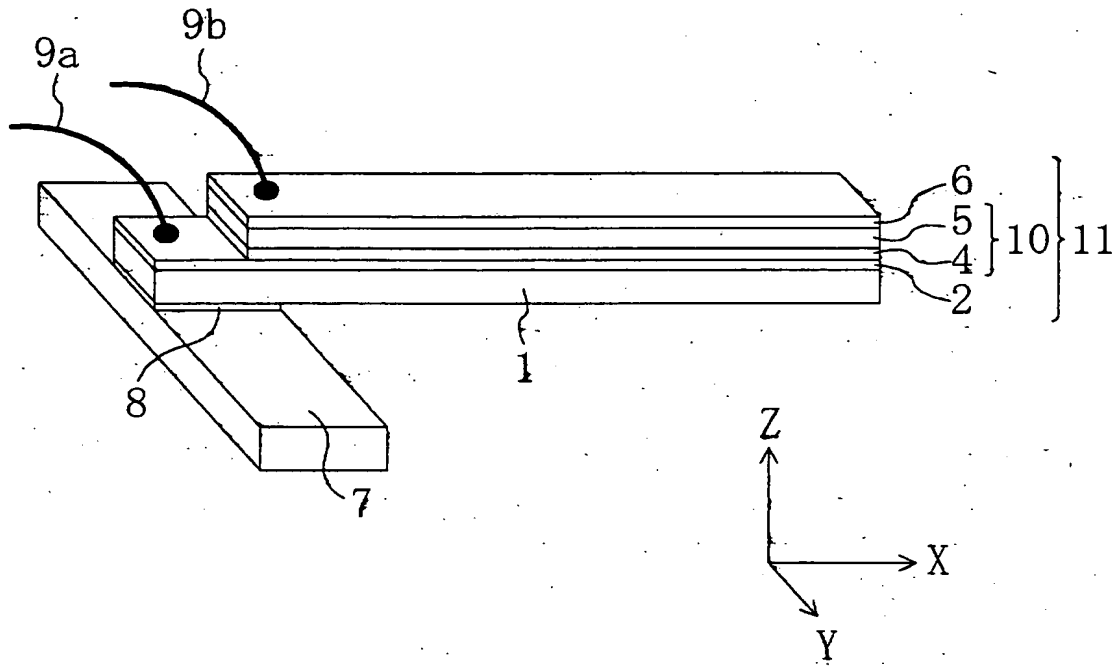
上記圧電体積層膜を形成する工程は、上記配向制御膜により該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含む角速度センサの製造方法。

1/29

WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図1]

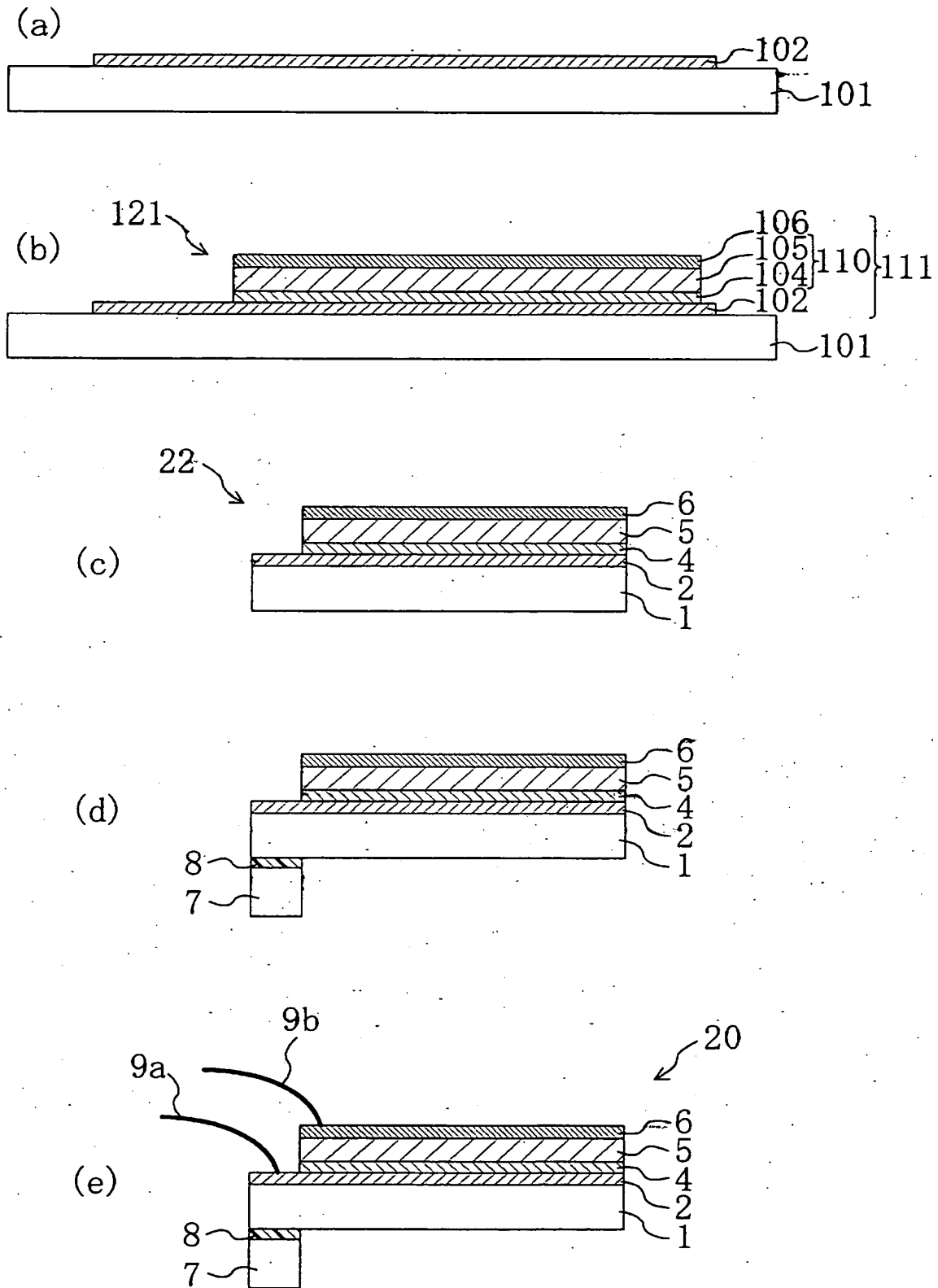
20

2/29

WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図2]

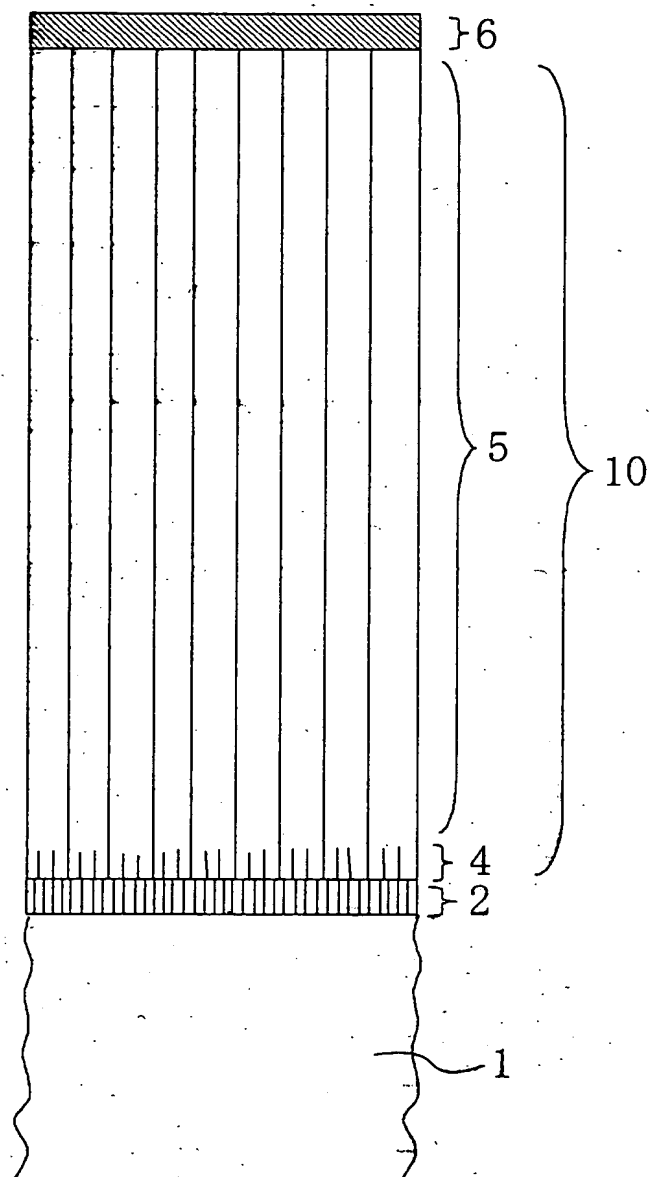


3/29

WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図3]

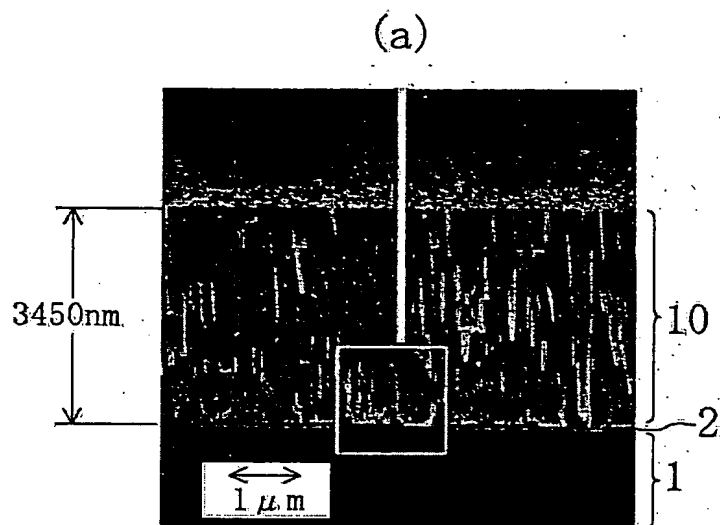
20

4/29

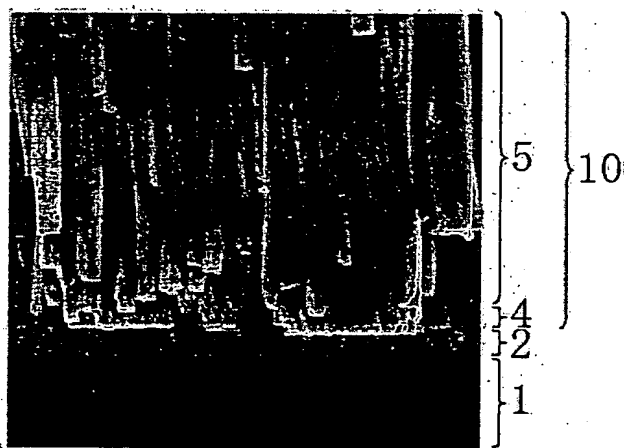
WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図4]



(b)

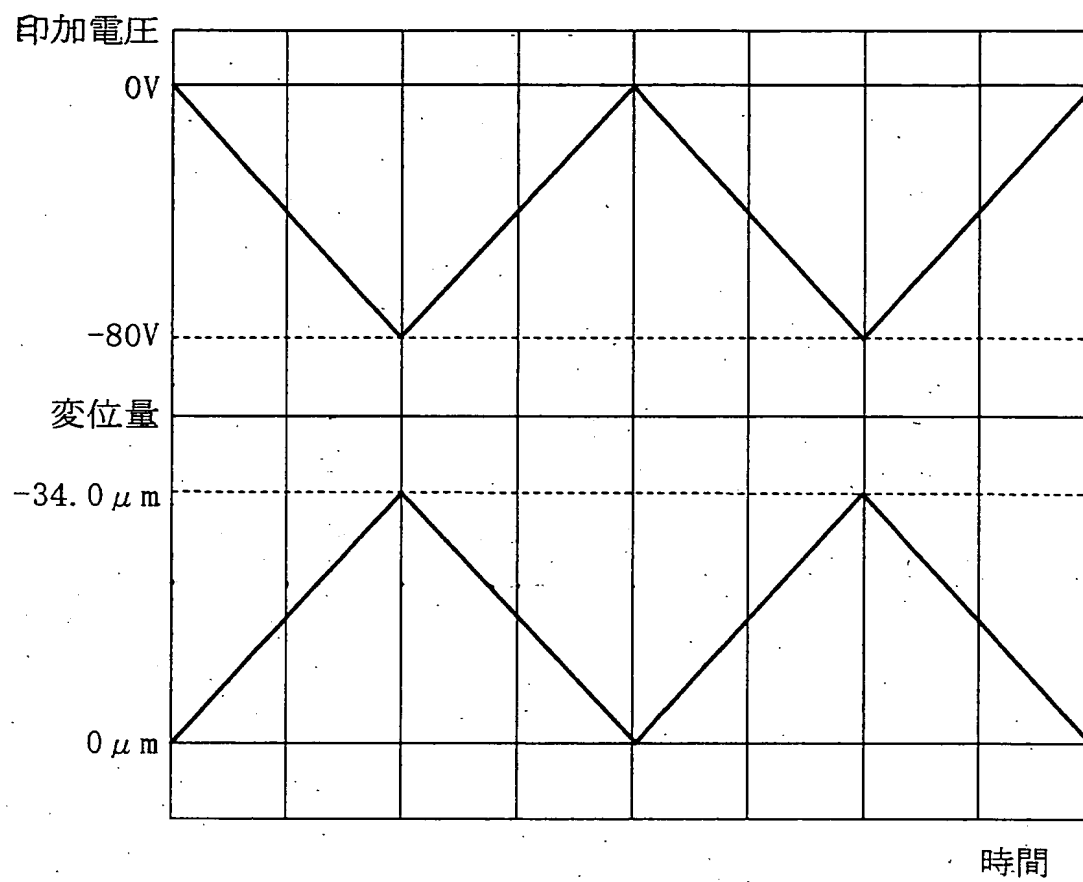


5/29

WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図5]



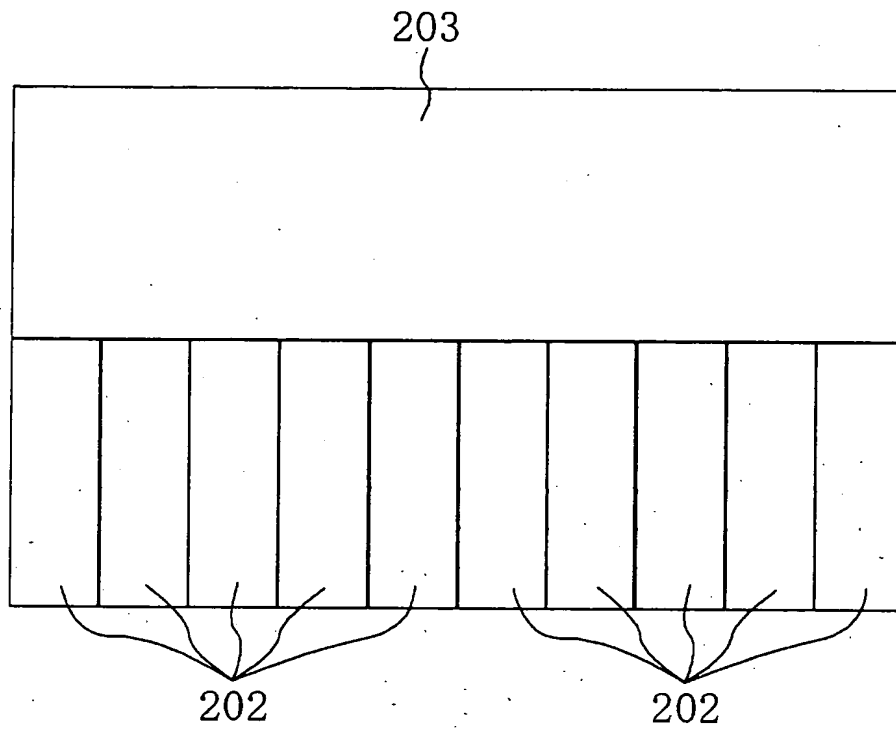
6/29

WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図6]

201

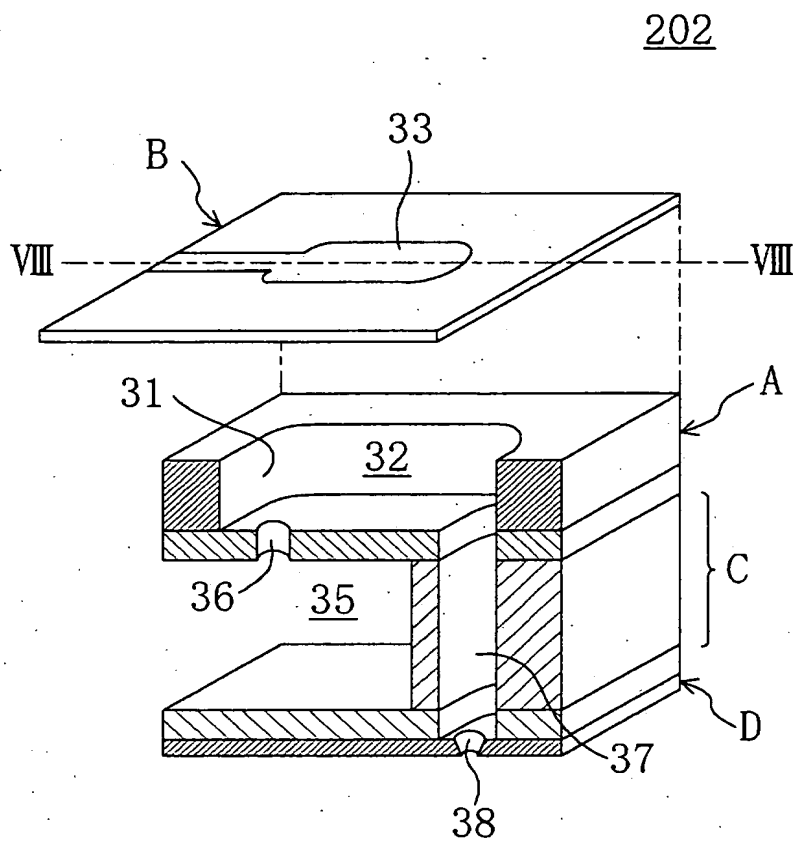


7/29

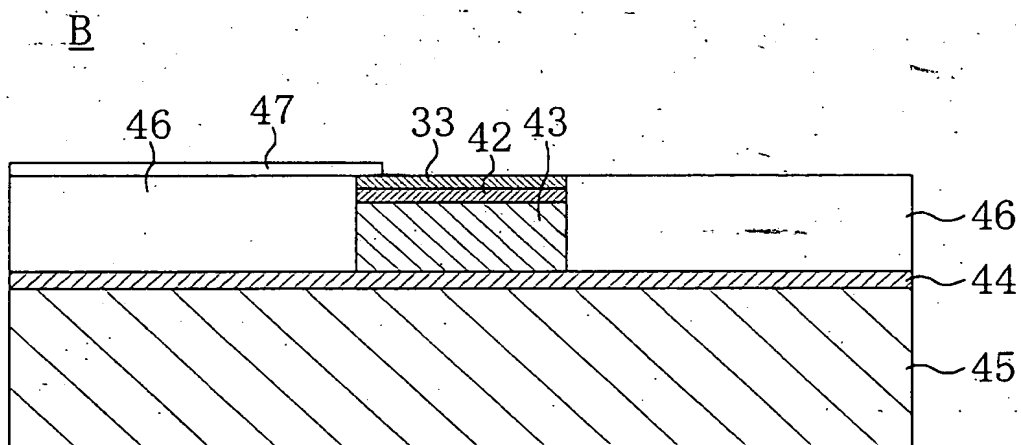
WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図7]



[図8]

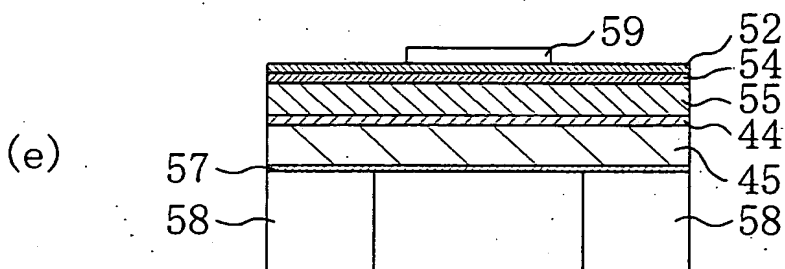
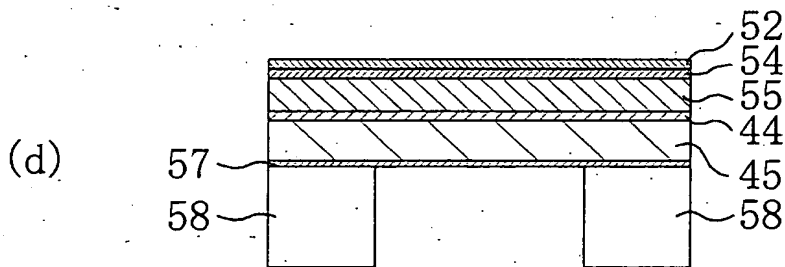
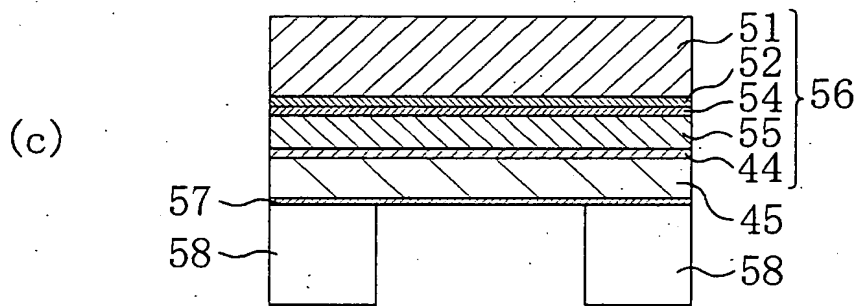
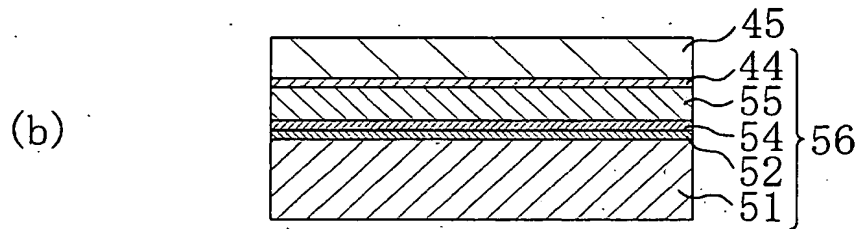
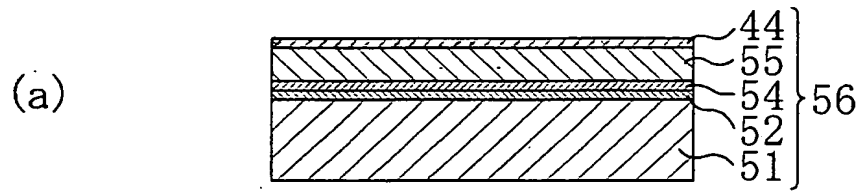


8/29

WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図9]

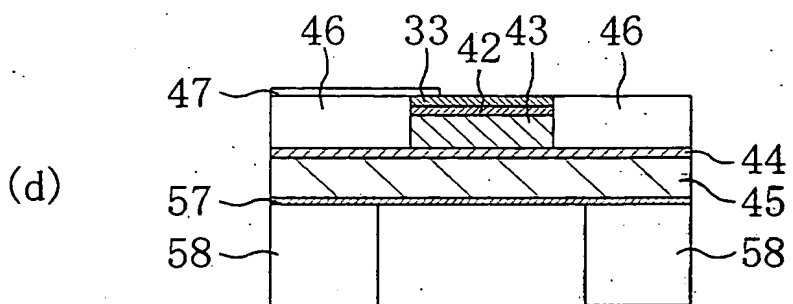
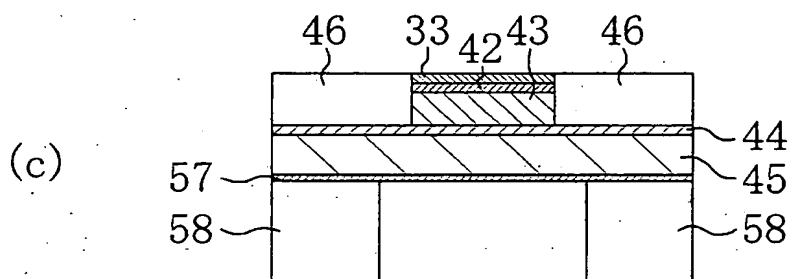
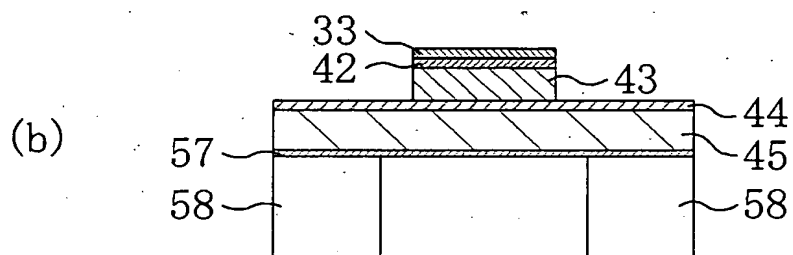
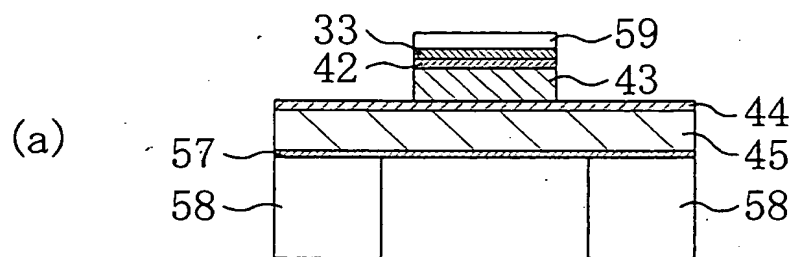


9/29

WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図10]

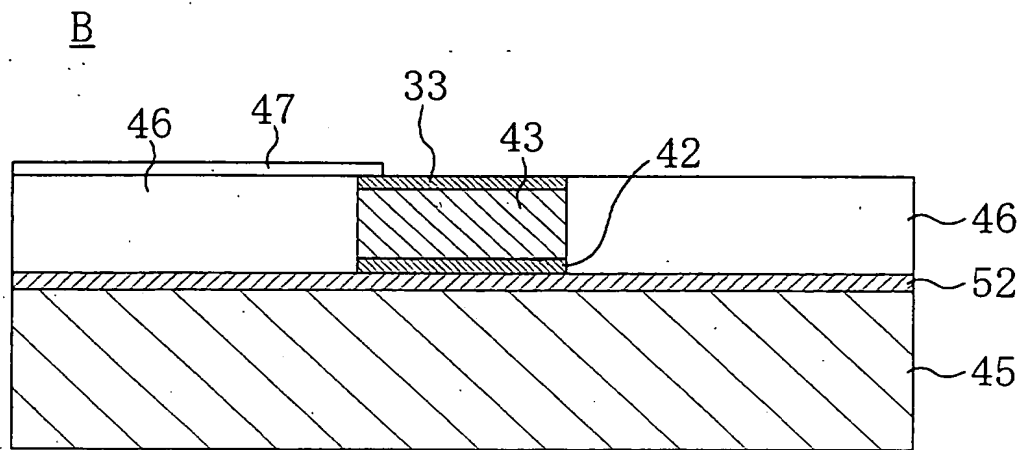


10/29

WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図11]

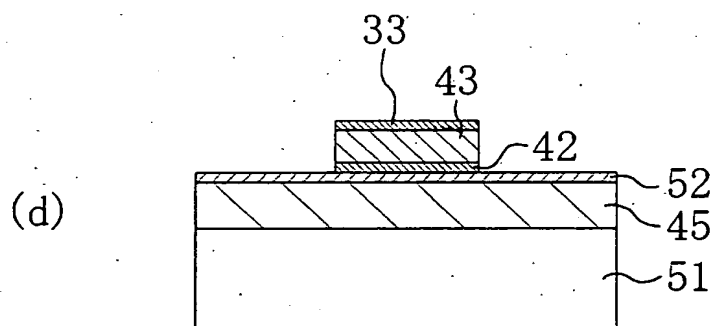
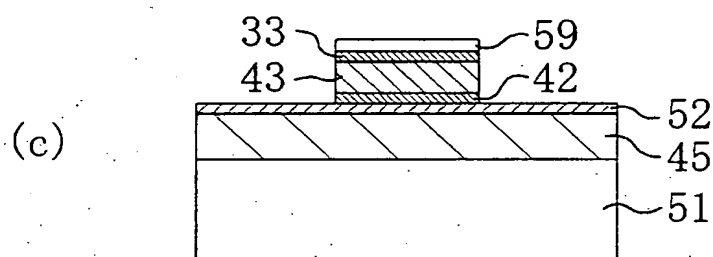
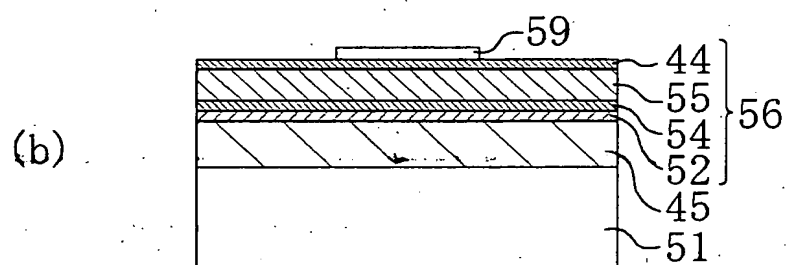
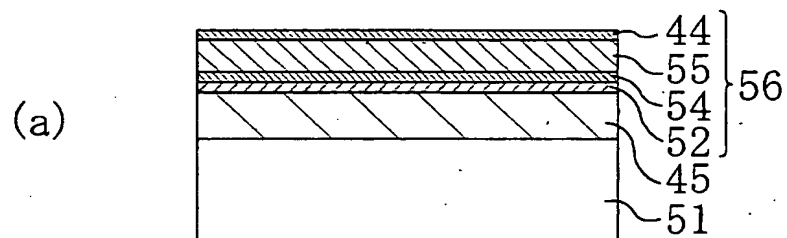


11/29

WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図12]

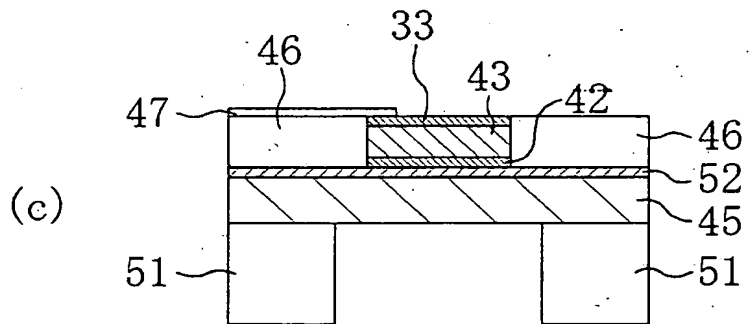
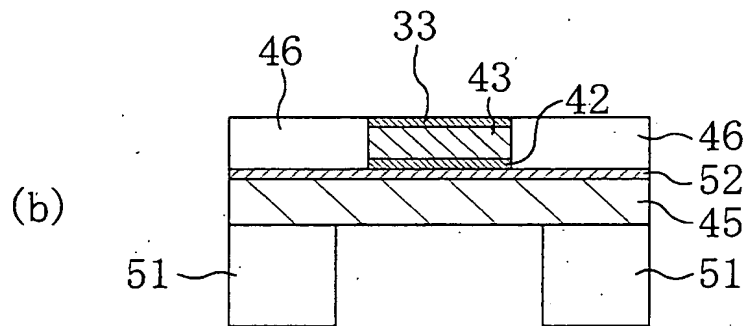
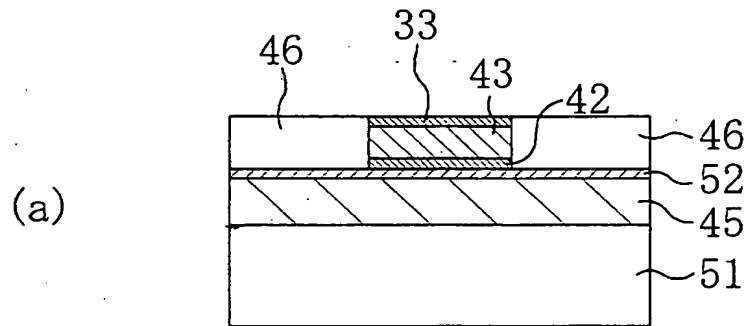


12/29

WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図13]

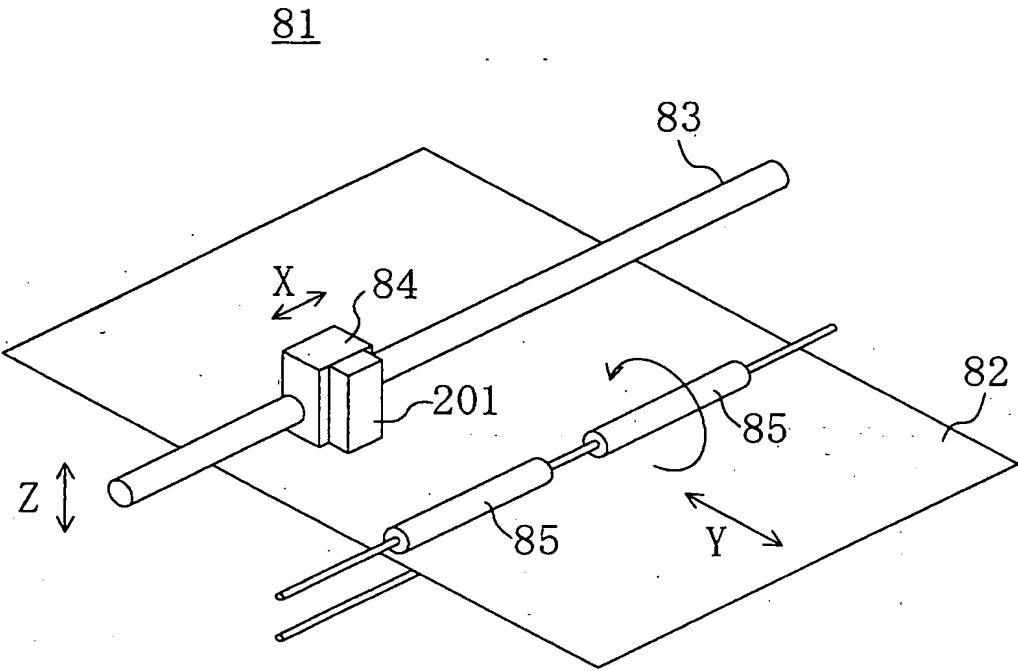


WO 2005/086248

13/29

PCT/JP2005/002739

[図14]

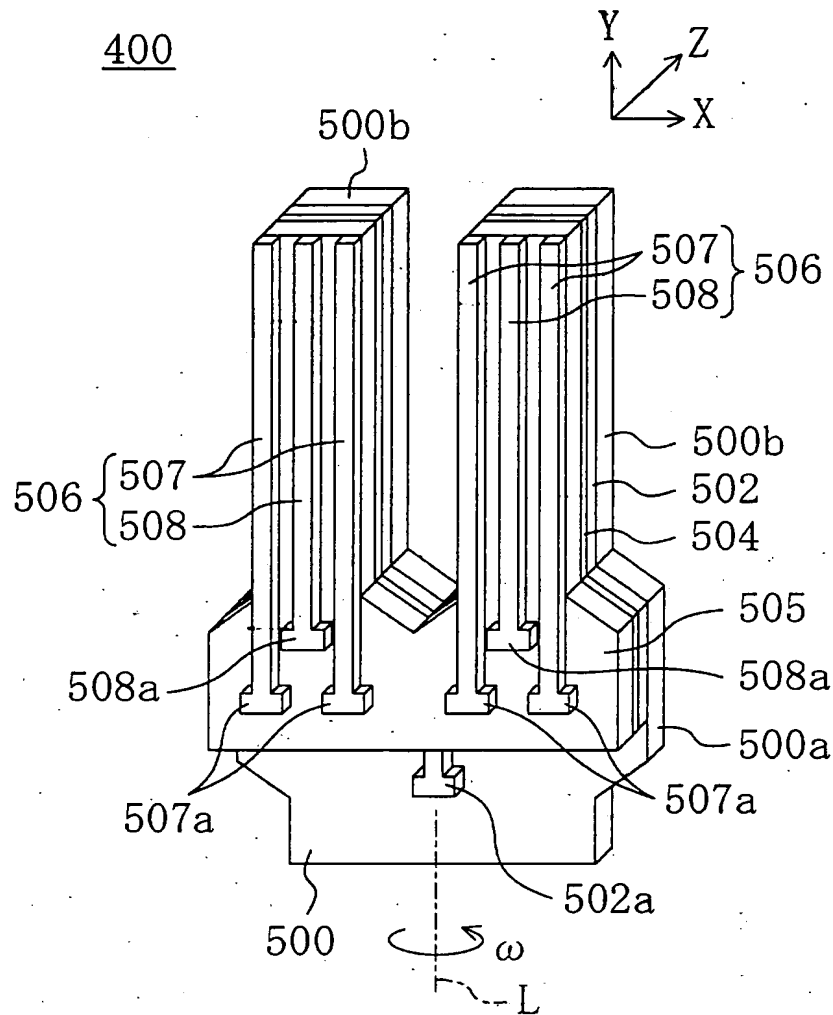


WO 2005/086248

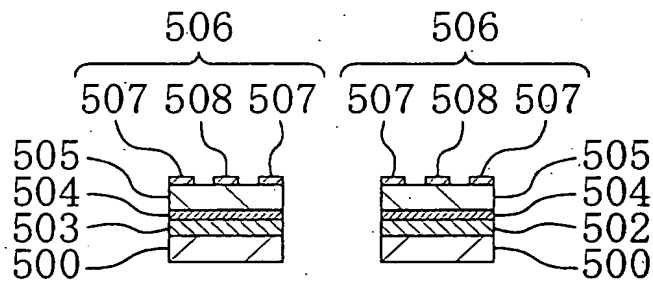
14/29

PCT/JP2005/002739

[図15]



[図16]

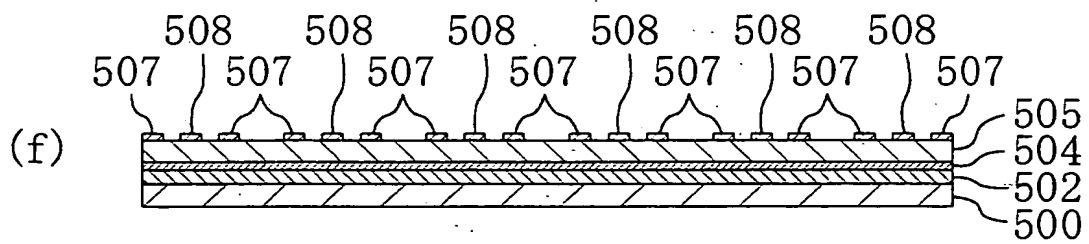
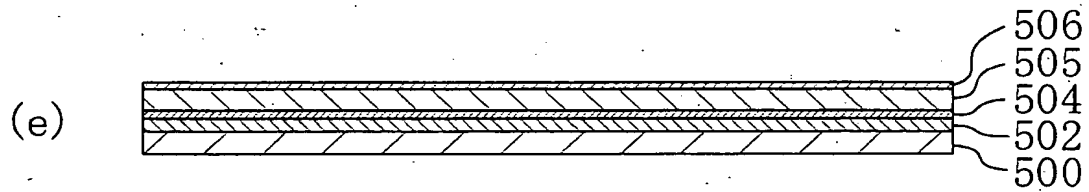
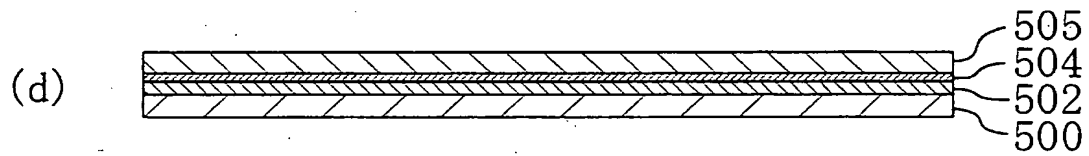
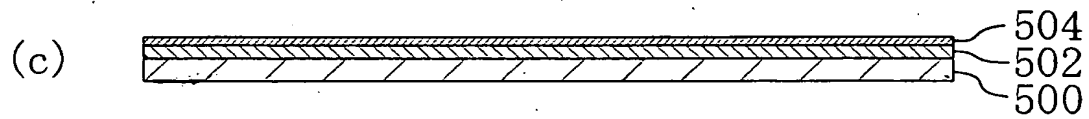
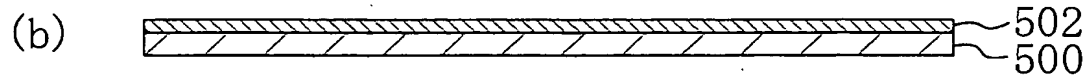
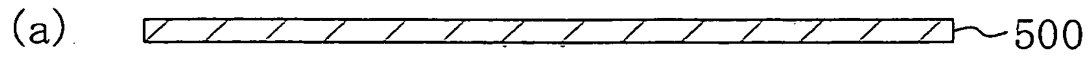


15/29

WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図17]

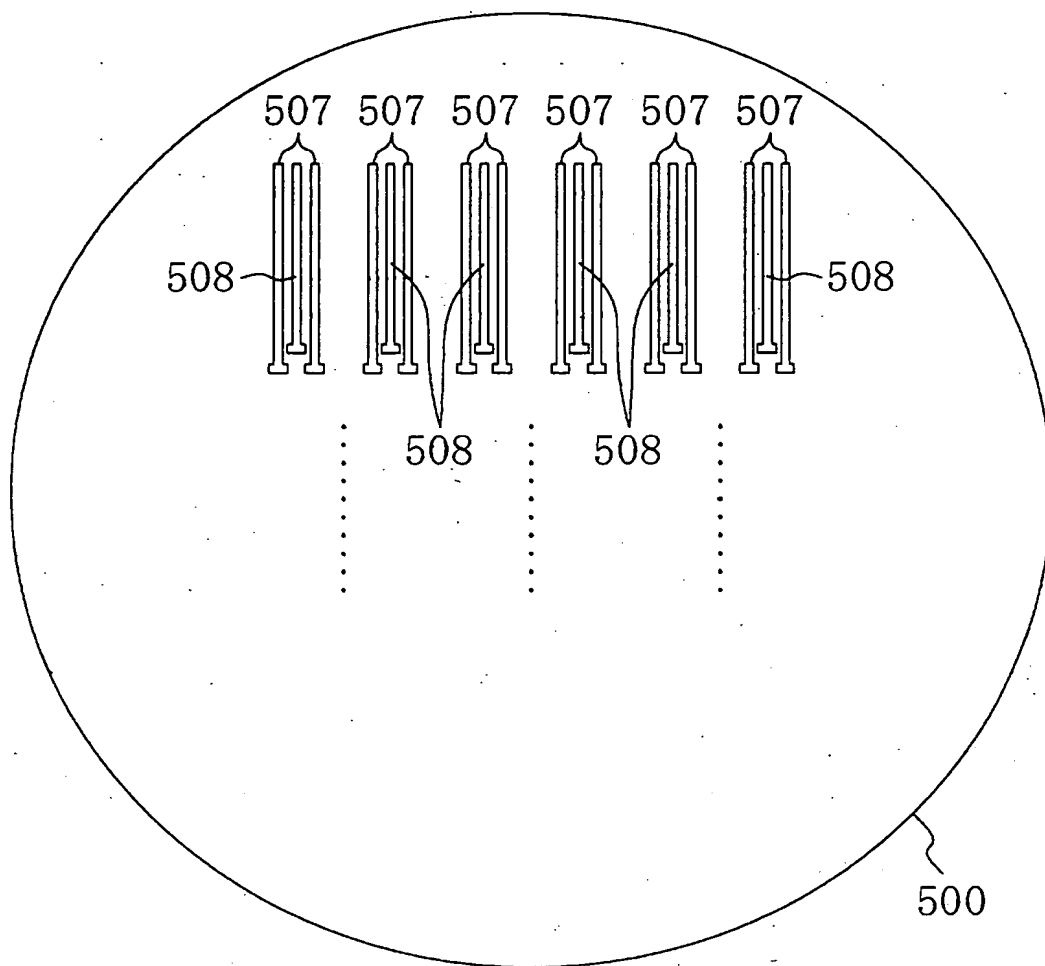


16/29

WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図18]

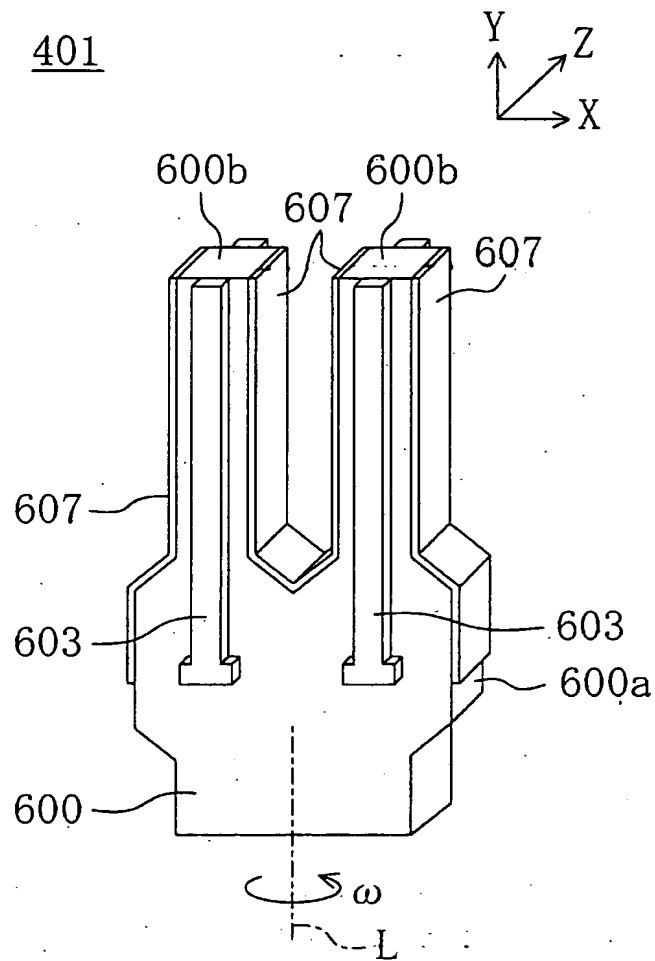


17/29

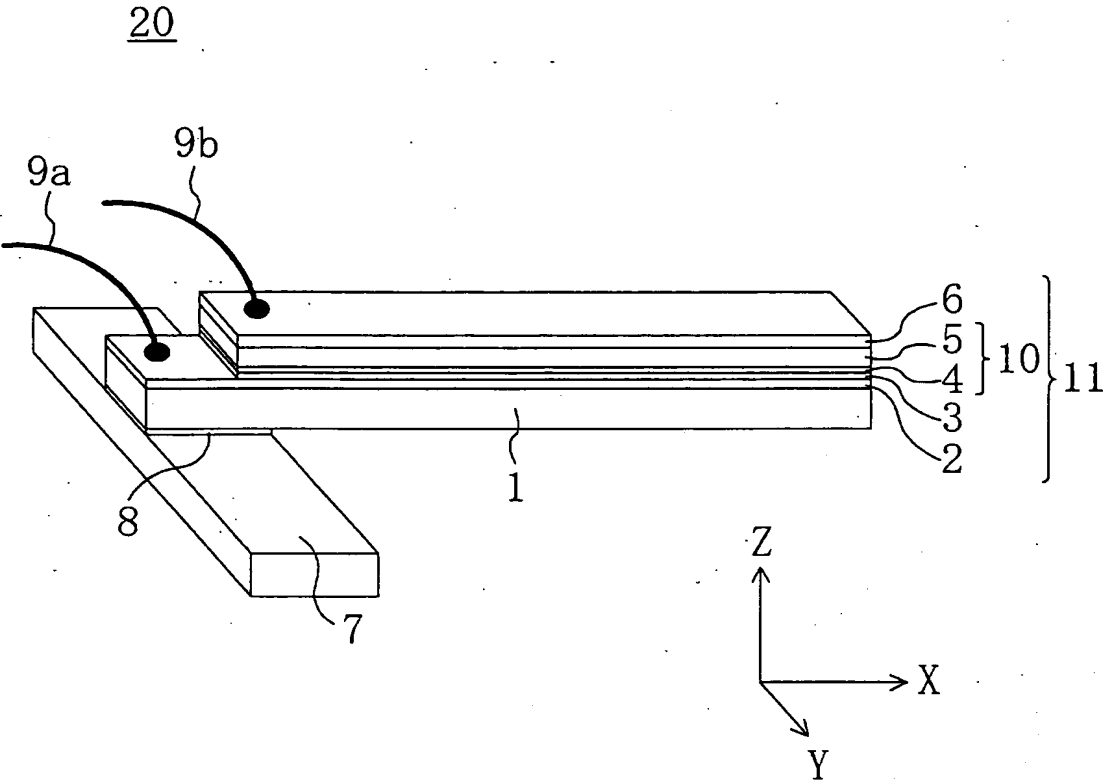
WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図19]



[図20]

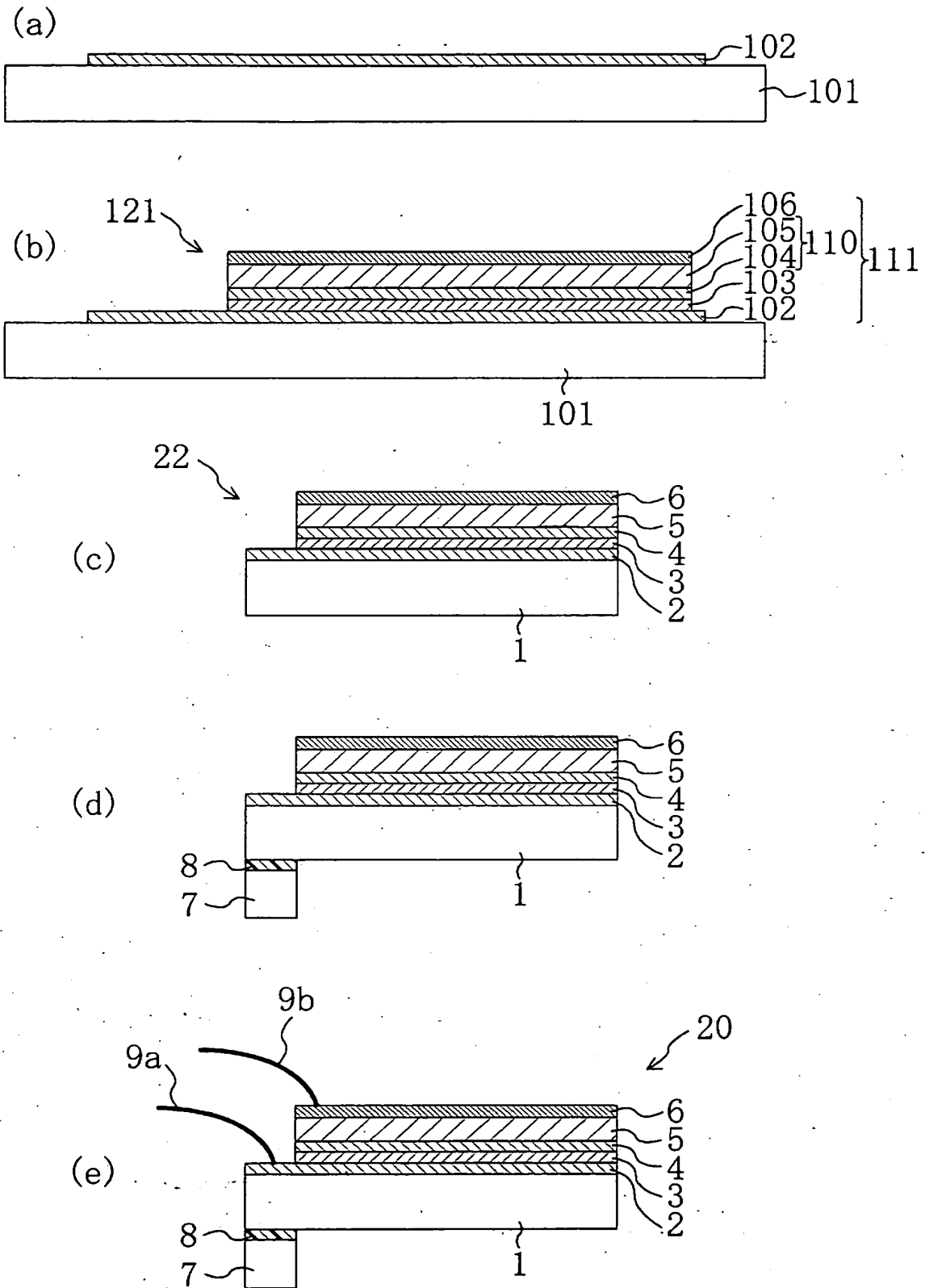


WO 2005/086248

19/29

PCT/JP2005/002739

[図21]

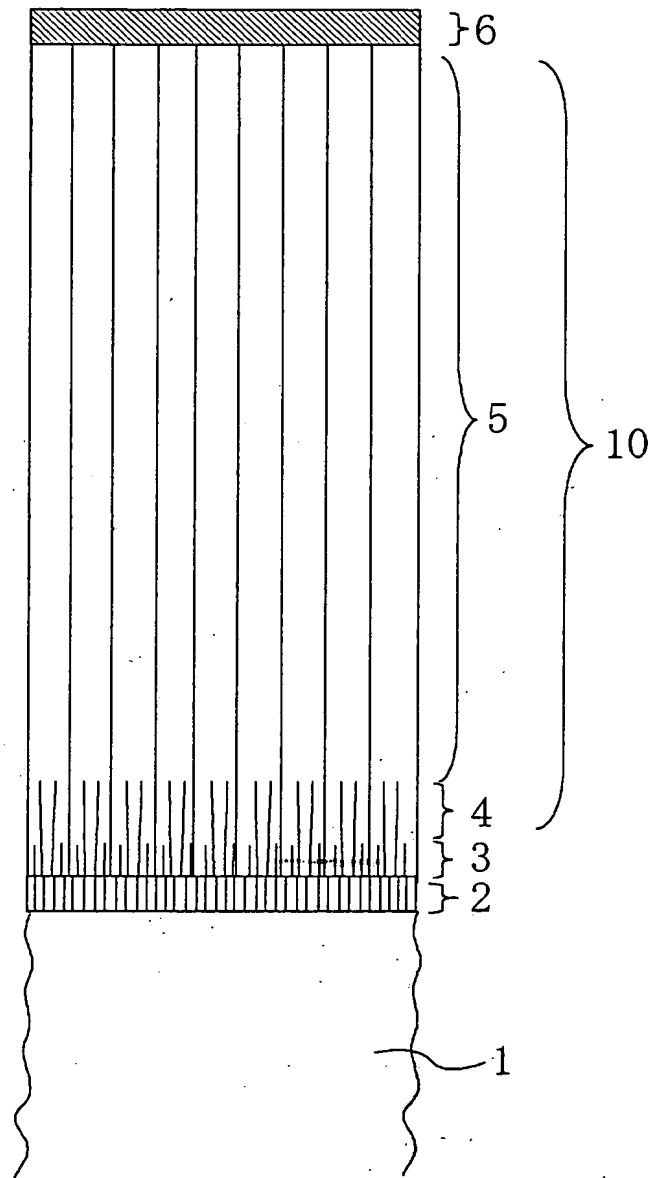


20/29

WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図22]

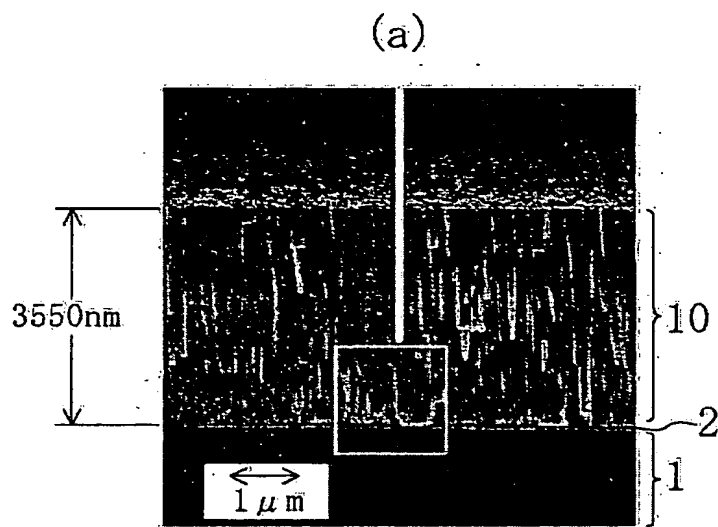
20

21/29

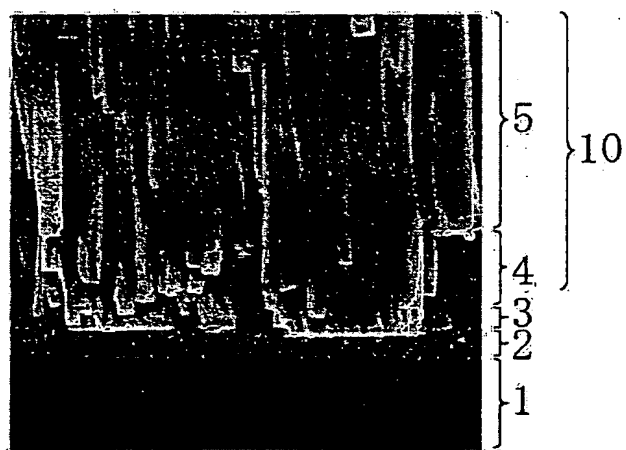
WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

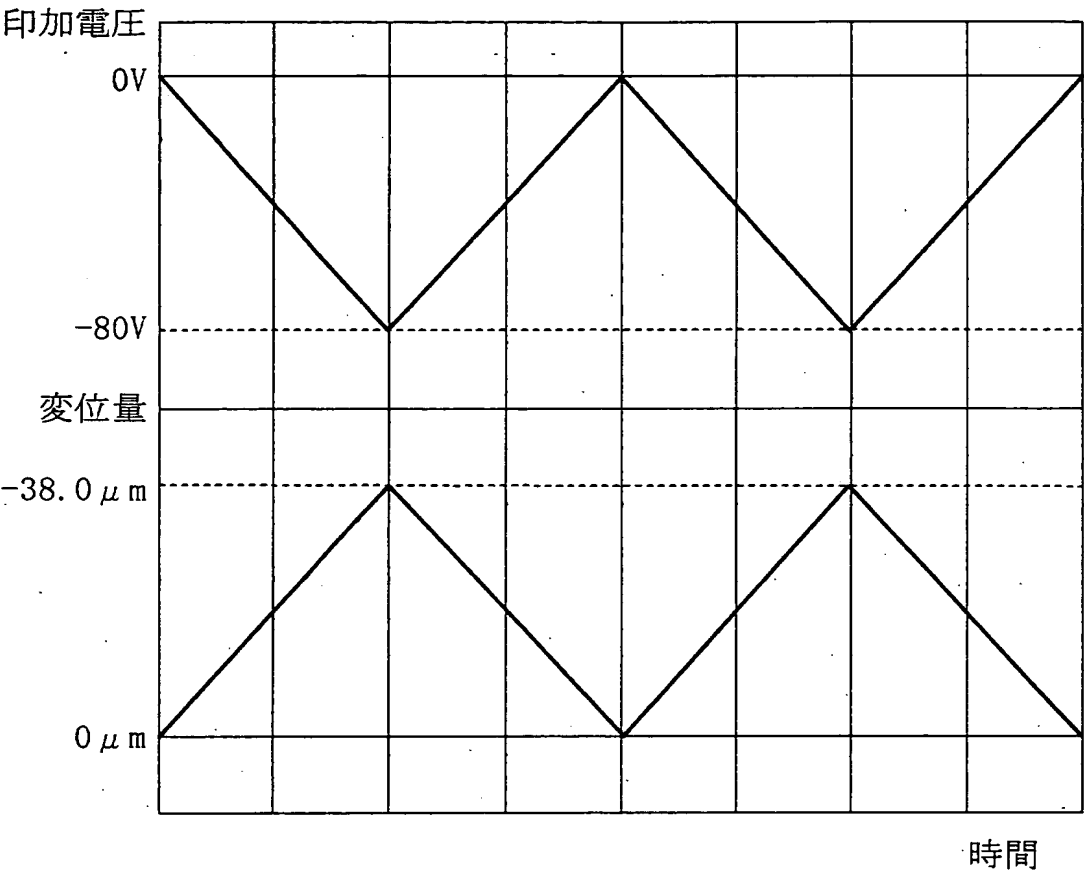
[図23]



(b)

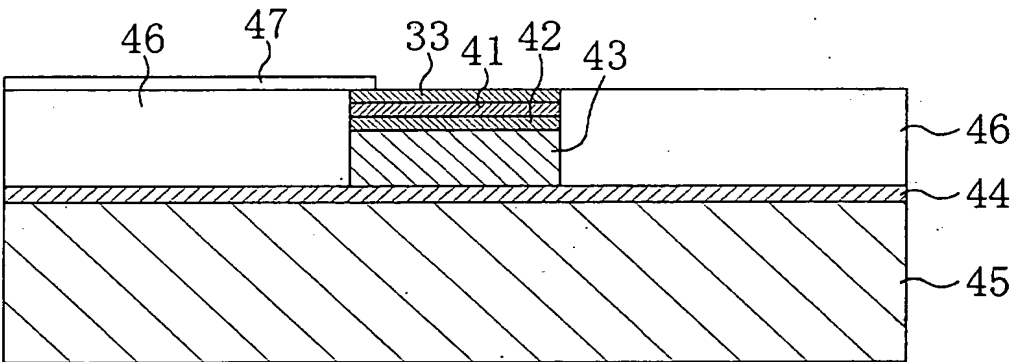


[図24]



[図25]

B

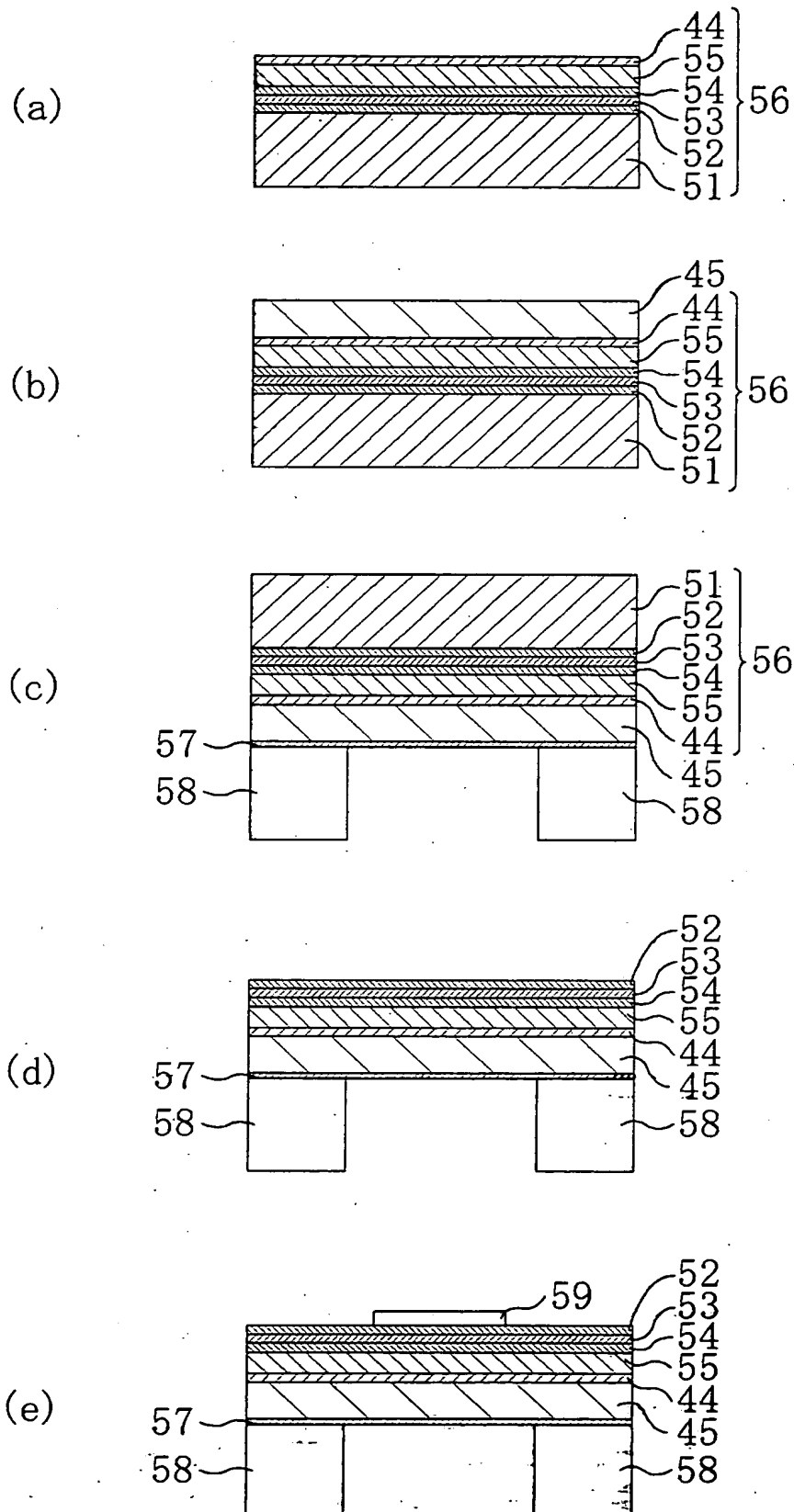


23/29

WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図26]

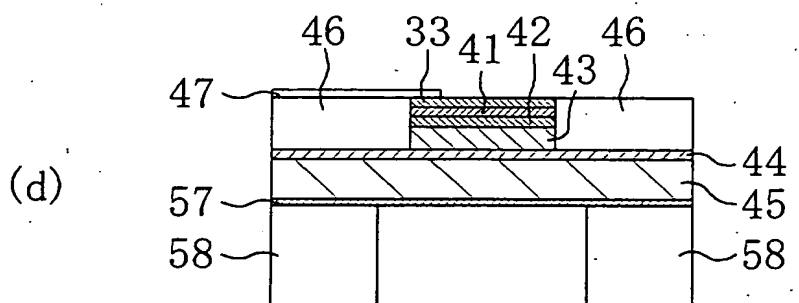
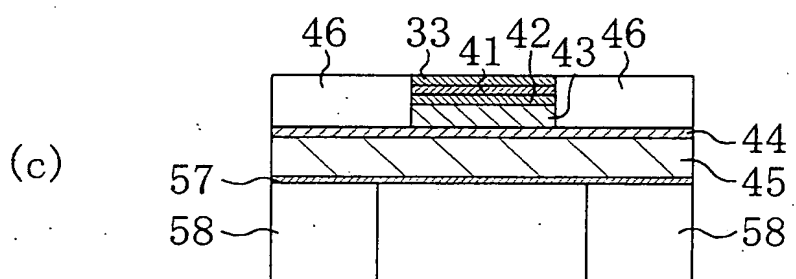
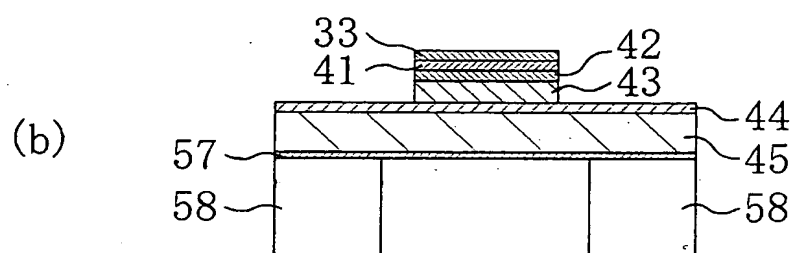
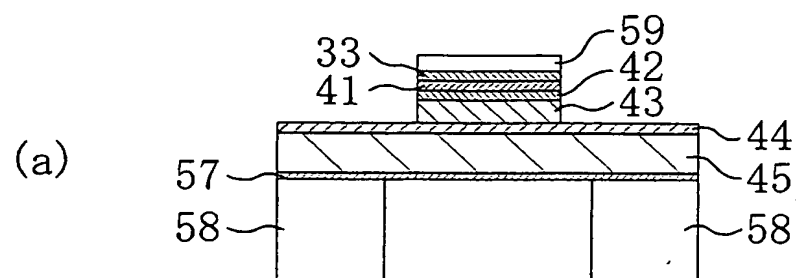


24/29

WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図27]

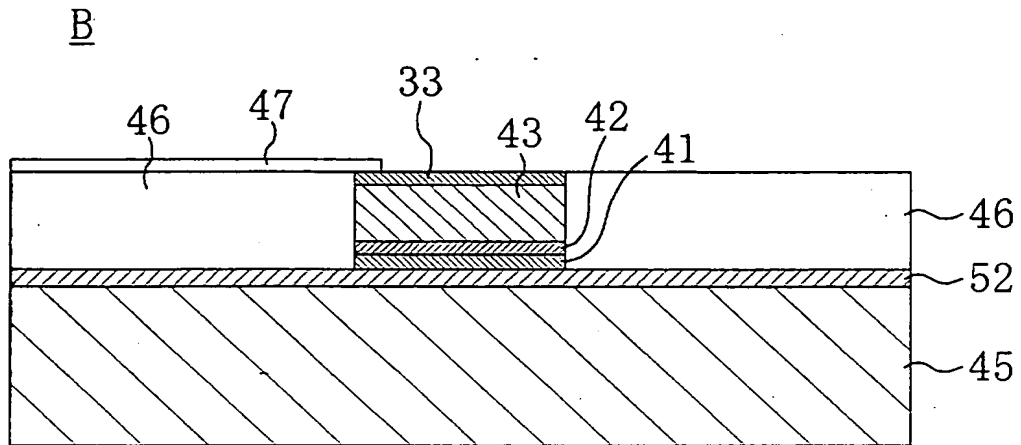


25/29

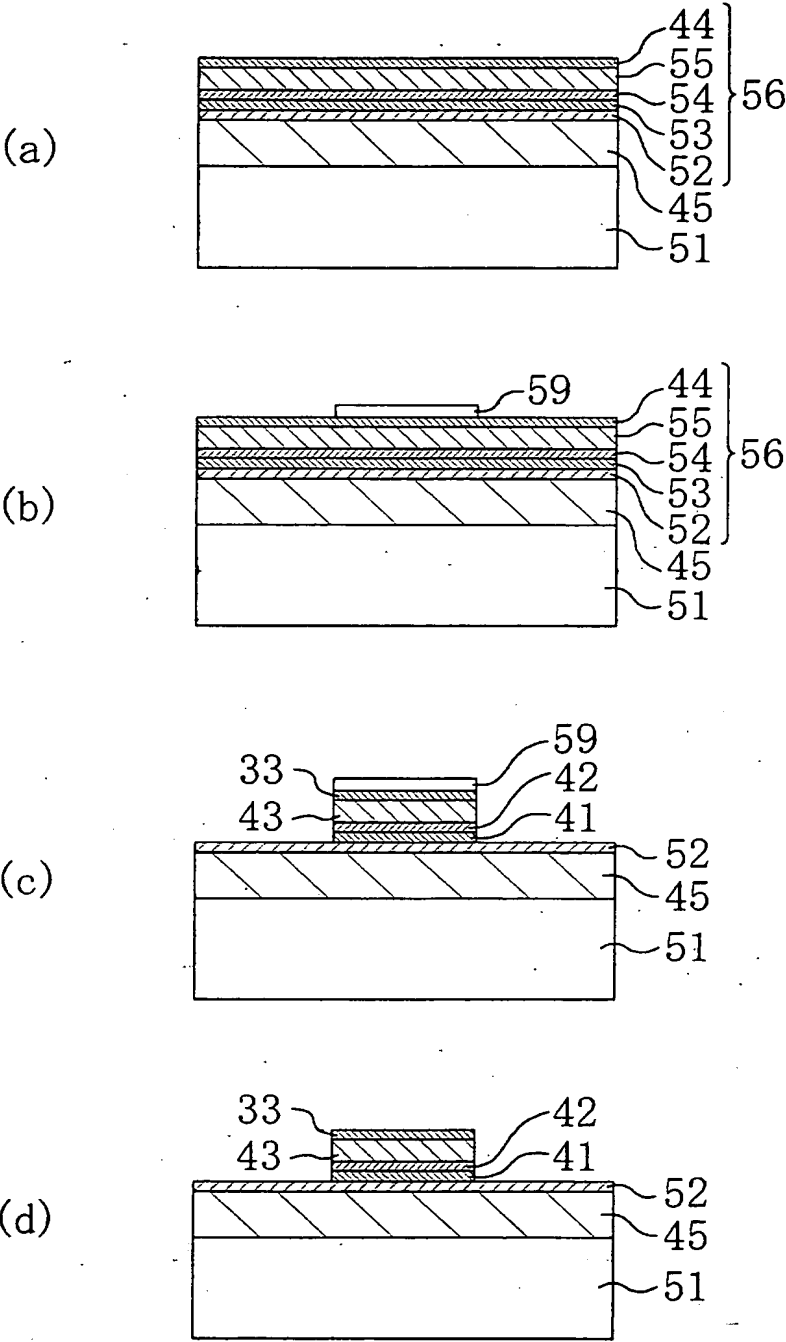
WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図28]



[図29]

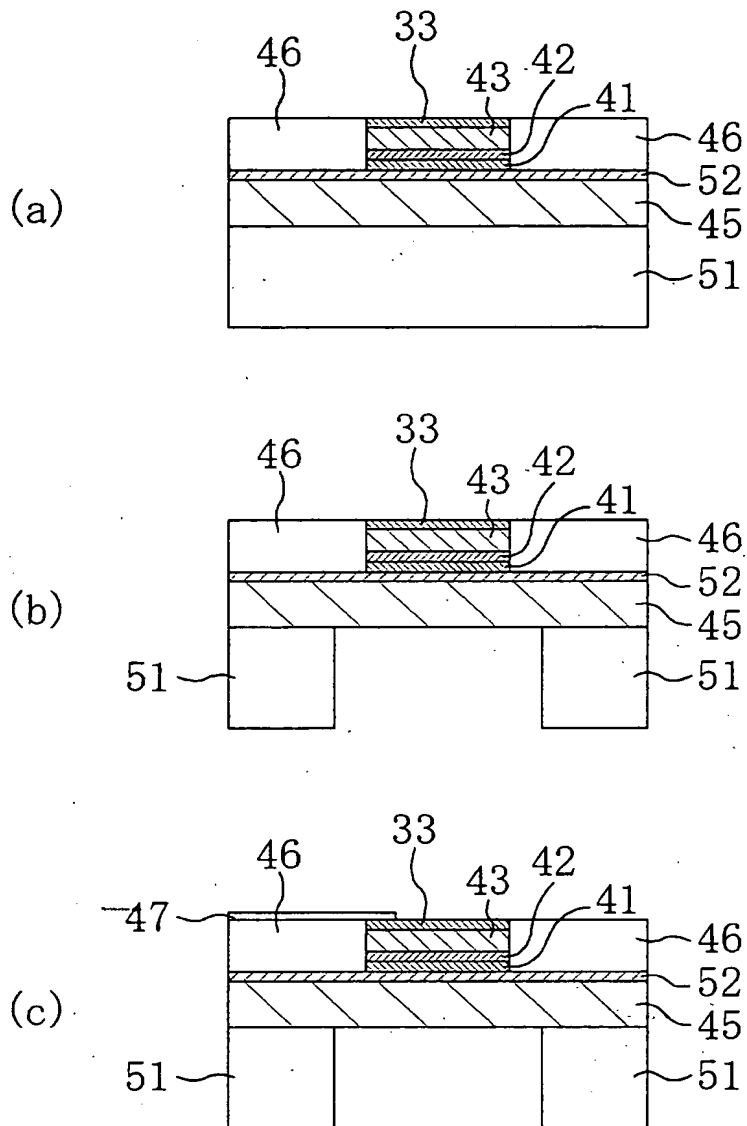


27/29

WO 2005/086248

PCT/JP2005/002739

[図30]

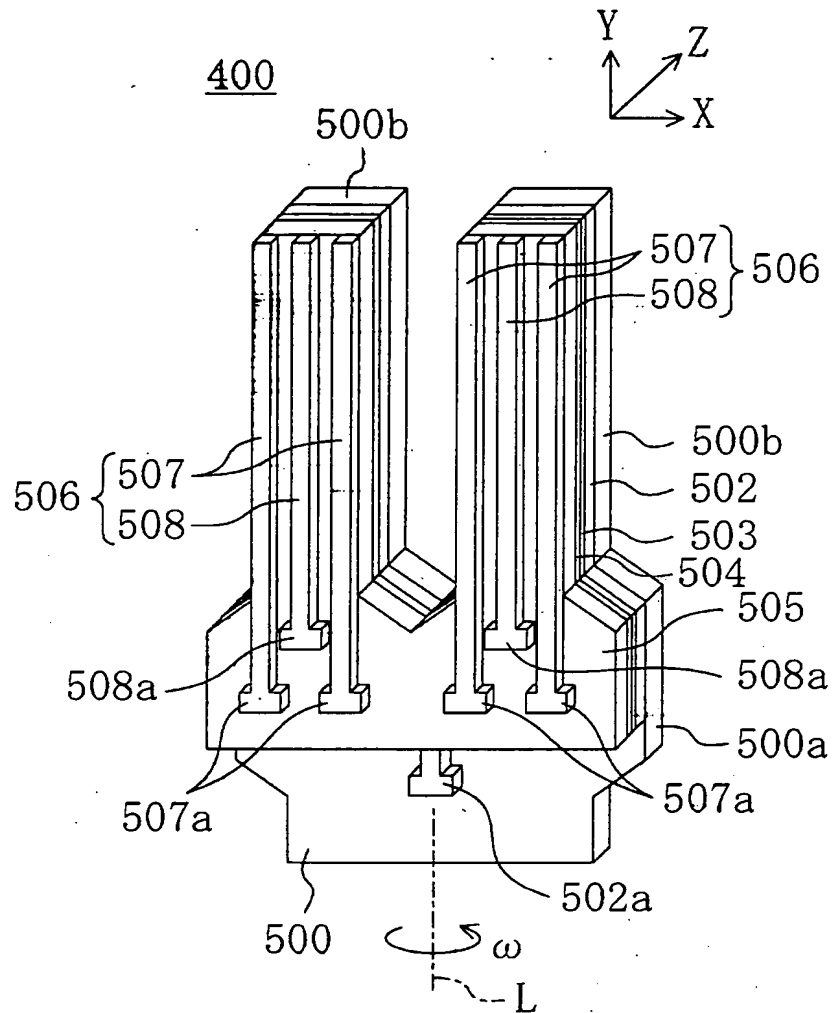


WO 2005/086248

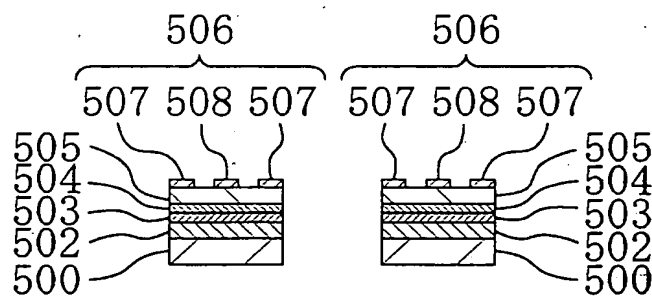
28/29

PCT/JP2005/002739

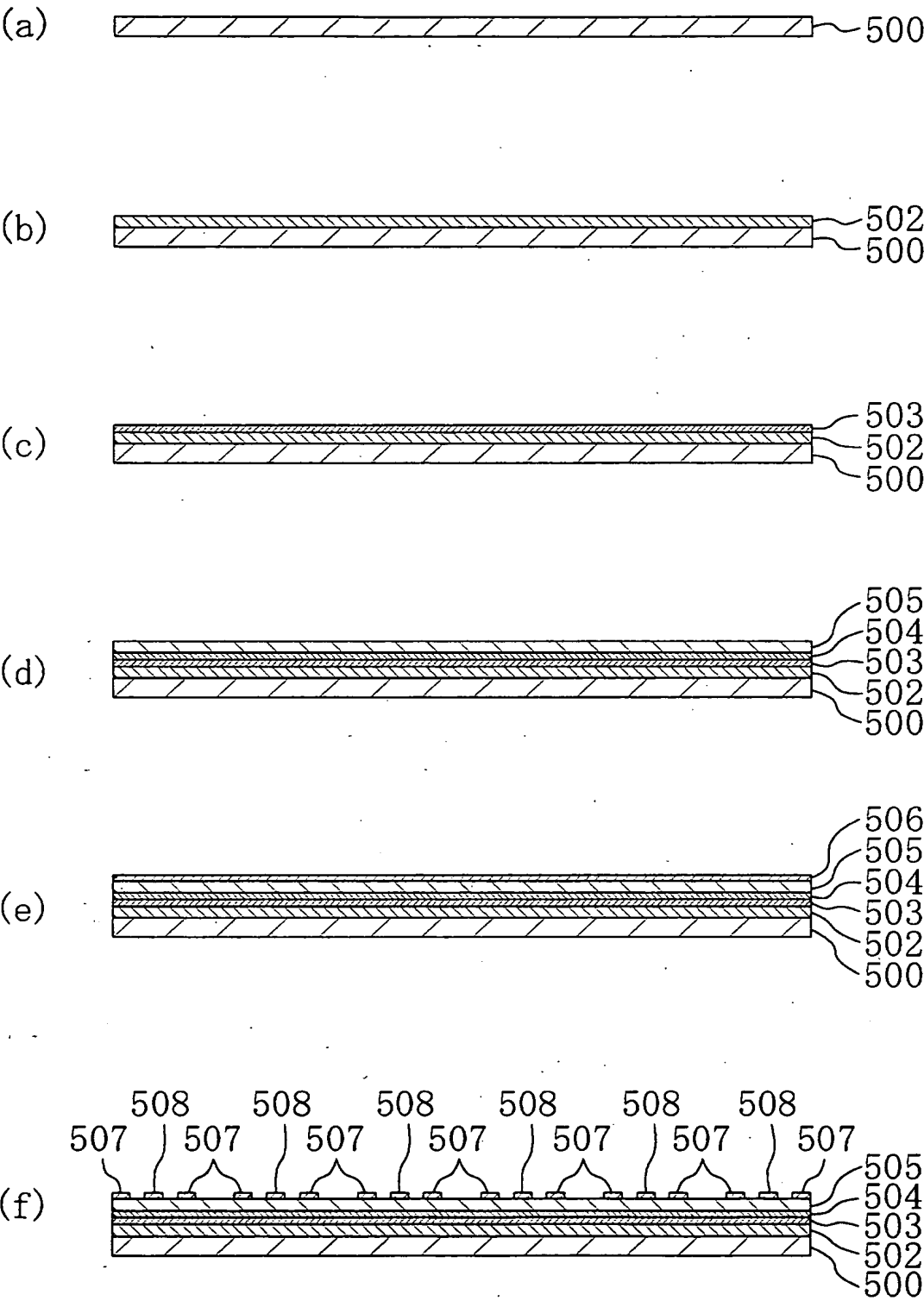
[図31]



[図32]



[図33]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01L41/09, B41J2/045, 2/055, G01C19/56, G01P9/04, H01L41/08,
41/18, 41/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01L41/09, B41J2/045, 2/055, G01C19/56, G01P9/04, H01L41/08,
41/18, 41/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-223403 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 17 August, 2001 (17.08.01), Par. Nos. [0022] to [0033]; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-19, 24-48
A	JP 11-214763 A (Seiko Epson Corp.), 06 August, 1999 (06.08.99), Par. Nos. [0021] to [0070]; Figs. 1 to 6 & EP 932209 A2 Par. No. [0021] to [0071]; Figs. 1 to 6 & US 6194818 B1 column 3, line 29 to column 10, line 34; Figs. 1 to 6	1-19, 24-48

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 May, 2005 (31.05.05)

Date of mailing of the international search report
14 June, 2005 (14.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002739

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-307163 A (Seiko Epson Corp.), 02 November, 2000 (02.11.00), Par. Nos. [0024] to [0033]; Fig. 3 (Family: none)	1-19, 24-48

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002739

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Whereas for a group of inventions in claims to fulfill the requirement of unity of invention, there must exist special technical features for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept,
(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-19, 24-48

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002739

Continuation of Box No. III of continuation of first sheet (2)

a group of inventions in claims 1-52 are linked only in terms of a matter that "a piezoelectric element comprising a first electrode film, a piezoelectric laminate consisting of a first piezoelectric thin film provided on the first electrode film and a second piezoelectric thin film provided on the first piezoelectric thin film, and a second electrode film provided on the piezoelectric laminate film, wherein the piezoelectric laminate film consists of a Perovskite-type oxide preferentially oriented to (111) plane".

However, this matter is disclosed in the prior-art document JP 2001-223403 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 17 August, 2001 (17.08.01), Par. Nos. [0022] to [0033], Figs. 1 to 3 and therefore does not constitute a special technical feature.

Consequently, there exists among the group of inventions in claims 1-52 no special technical feature for linking them so as to form a single general inventive concept.

Therefore, the group of inventions in claims 1-52 clearly do not fulfill the requirement of unity of invention.

In addition, according to the specific embodiments of the inventions in independent claims, claims in this international application describe nine inventions classified as claims 1-19, 24-48, claim 20, claim 21, claim 22, claim 23, claim 49, claim 50, claim 51, claim 52.

Accordingly, this international application includes nine inventions not fulfilling the requirement of unity of invention.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2005/002739

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L41/09, B41J2/045, 2/055, G01C19/56, G01P9/04, H01L41/08, 41/18, 41/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L41/09, B41J2/045, 2/055, G01C19/56, G01P9/04, H01L41/08, 41/18, 41/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-223403 A (松下電器産業株式会社) 2001.08.17, 段落【0022】 - 段落【0033】, 第1図 - 第3図 (ファミリーなし)	1-19, 24-48
A	JP 11-214763 A (セイコーエプソン株式会社) 1999.08.06, 段落【0021】 - 段落【0070】, 第1図 - 第6図 & EP 932209 A2, 段落【0021】 - 段落【0071】, 第1図 - 第6図 & US 6194818 B1, 第3欄第29行 - 第10欄第34行, 第1図 - 第6図	1-19, 24-48

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.05.2005

国際調査報告の発送日

14.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

國島 明弘

4M

3238

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/002739

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-307163 A (セイコーエプソン株式会社) 2000.11.02, 段落 【0024】 - 【0033】, 第3図 (ファミリーなし)	1-19, 24-48

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/002739

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であり、
(特別ページに続く)

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1-19, 24-48

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/002739

(第Ⅲ欄の続き)

請求の範囲 1-52 に記載されている一群の発明は、「第 1 の電極膜と、該第 1 の電極膜上に設けられた第 1 の圧電体薄膜と該第 1 の圧電体薄膜上に設けられた第 2 の圧電体薄膜とからなる圧電体積層膜と、該圧電体積層膜上に設けられた第 2 の電極膜とを備えた圧電体素子であって、

上記圧電体積層膜は、(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなる圧電体素子」であるという事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、この事項は先行技術文献 JP 2001-223403 A (松下電器産業株式会社)、2001.08.17、段落【0022】-【0033】、第 1 図-第 3 図に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲 1-52 に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。

そのため、請求の範囲 1-52 に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

そして、独立請求の範囲に記載されている発明の特定の態様からすると、この国際出願の請求の範囲には、請求の範囲 1-19、24-48 と、請求の範囲 20 と、請求の範囲 21 と、請求の範囲 22 と、請求の範囲 23 と、請求の範囲 49 と、請求の範囲 50 と、請求の範囲 51 と、請求の範囲 52 とに区分される 9 個の発明が記載されていると認める。

よって、この国際出願は、発明の単一性の要件を満たさない 9 個の発明を含むものである。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.